

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Determinación de la estructura cristalina del ácido 2-6
dimetilbenzoico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ricardo de Anca Abati

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326703611

T1
547
ANC

DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

DEL ACIDO 2-6 DIMETILBENZOICO



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA

Memoria presentada por D. RICARDO DE ANCA
ABATI a la Facultad de Ciencias de la Uni
versidad de Madrid para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro341.84.....

b 24026232
i 38155291

Madrid, Junio 1. 965.

Esta Memoria ha sido apadrinada por el Ilmo. Sr. D. Severino García-Blanco, Investigador Científico de la División de Ciencias Matemáticas Médicas y de la Naturaleza y Secretario del Instituto "Alonso de Santa Cruz, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, a quien doy mis más expresivas gracias.

Fué realizada en la Sección de Rayos X del citado Instituto.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Srta. Sagrario Martínez Carrera, Investigadora de dicha Sección de Rayos X por su colaboración, así como a la Srta. Josefina Marquerie, quien ayudó en la realización de las figuras y a D. Angel García García, que cooperó en la obtención de la parte experimental. Y por último, quiero expresar mi agradecimiento al Centro de Cálculo Electrónico del C.S.I.C. por las facilidades que nos dispensaron en la utilización del Ordenador IBM 7070.

I N D I C E

I.- INTRODUCCION

II.- TRABAJO EXPERIMENTAL Y PREPARACION DE DATOS.

- 1) Obtención de cristales
- 2) Obtención de diagramas
- 3) Lectura de intensidades
- 4) Preparación de datos tridimensionales
- 5) Dimensiones de la celdilla y grupo espacial

III.- METODOS DE CALCULO

- 1) Introducción
- 2) Cálculos necesarios
- 3) Calculadora I B M 421
- 4) Ordenador I B M 7070
- 5) Programas para la resolución de estructuras

IV.- RESULTADOS

- 1) Exposición general de las aproximaciones y síntesis efectuadas hasta la determinación de la estructura.
- 2) Síntesis de Patterson
- 3) Refinamiento de la estructura

- 1 - Per síntesis de Fourier
- 2 - Per síntesis de diferencias
- 3 - Per síntesis diferencial

V.- DISCUSION DE LA ESTRUCTURA

VI.- CONCLUSIONES

VII.- BIBLIOGRAFIA

I.- INTRODUCCION

El trabajo objeto de esta Memoria, determinación de la estructura molecular y cristalina del ácido 2-6 dimetilbenzoico, forma parte del grupo de determinaciones de estructuras de compuestos metil - derivados del ácido benzoico que se están llevando a cabo en la Sección de Rayos X (C.S.I.C.). Estos trabajos se programaron de acuerdo con el Instituto de Química Alonso Barba (Prof. R. Pérez Ossorio) para estudiar el efecto de apilamiento debido a los sustituyentes metílicos en las distintas posiciones del anillo bencénico.

R. Pérez Ossorio (1) ha calculado por espectros ultravioletas, a partir de las intensidades de la banda principal y tomando como referencia el ácido benzoico, el ángulo de torsión entre los planos del núcleo bencénico y del carboxilo, obteniendo un valor de 60° aproximadamente.

Nuestro propósito al determinar la estructura ha sido, no sólo obtener el valor de este ángulo sino co-

nocer las posiciones de todos los átomos, es decir, la determinación de la estructura molecular y cristalina. En este compuesto, se supuso a priori que por tener dos metilos en las posiciones orto, la influencia de ellos en el grupo carboxilo debe ser muy acusada.

El estudio de este tipo de compuestos se inició en el año 1.955 por Sim, Robertson y Goodwin (2) con la determinación de la estructura del ácido benzoico.

Posteriormente Ferguson y Sim (3) estudian el efecto de apilamiento debido a la presencia de halógenos sustituidos en el anillo bencénico, en los ácidos ortoclorebenzoico y ortobromobenzoico. En el primero de éstos (3) el grupo carboxilo está girado $13,7^\circ$, según el enlace C - C exocíclico del plano del ácido benzoico, y en el ortobromobenzoico (4), isomorfo con el anterior, el giro del grupo carboxílico es de $18,3^\circ$.

Brown y Marsh (5), calculan la torsión del grupo carboxílico en el 2-amino-3-metilbenzoico. Esta torsión, es debida principalmente a la presencia del radical amino en posición orto.

Se han resuelto otras estructuras cristalinas,

como el ácido 2-naftoico, debida a Trotter (6) y el ácido mellítico o hexacarboxil-benceno, debida a Darlow (7) en las que se dan valores para el ángulo que define el giro del grupo carboxilo con respecto al plano del anillo bencénico. De todas formas, no existen en la literatura, estructuras cristalinas resueltas que pudieran servir de base para un estudio sobre la influencia de los grupos metilos, en las distintas posiciones del anillo bencénico, tanto sobre el grupo carboxilo, como sobre el anillo bencénico.

II.- T R A B A J O E X P E R I M E N T A L

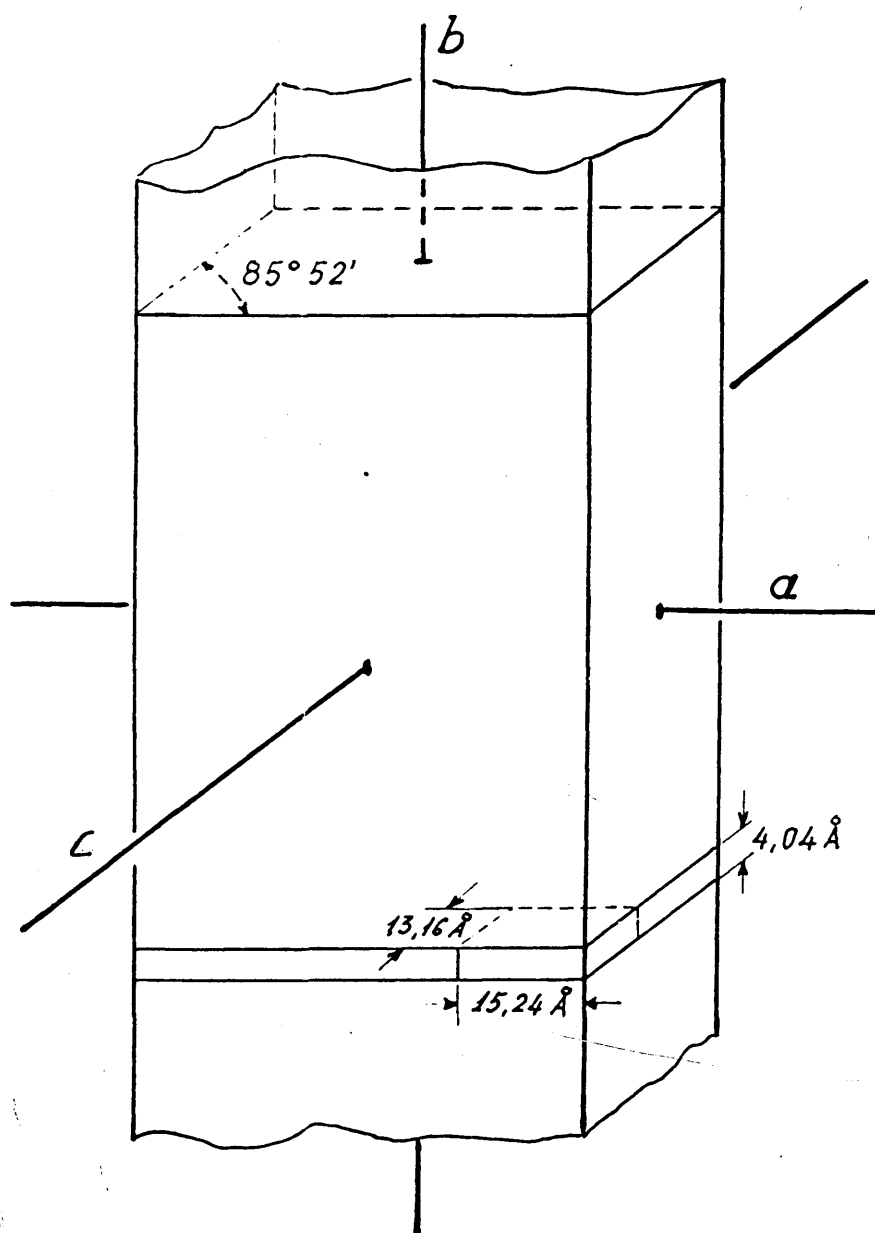
II-1). Obtención de cristales.-

Se obtuvieron cristales adecuados para la obtención de diagramas giratorios y de Weissenberg, por disolución y cristalización en una mezcla de etanol-cloroformo. De esta solución, cristaliza en agujas prismáticas finas y largas. Se hizo un estudio de ellos en el goniómetro (observándose caras bien formadas) midiéndose los ángulos correspondientes, fig. 1.

Se determinó la densidad de los cristales por el método de flotación, obteniéndose un valor de 1,21 g/cm³.

El tamaño óptimo de los cristales, viene definido por: $t = \frac{2}{\mu}$ (8), siendo el coeficiente de absorción lineal

$$\mu = d \sum p \left(\frac{\mu}{\rho} \right) = d \left[p_A \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A + p_B \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B + \dots \right]$$



-Fig. 1- Representación de las agujas cristalinas del ácido 2-6 dimetilbenzoico con los ejes cristalográficos.

en nuestro caso, ácido 2-6 dimetilbenzoico, $C_9O_2H_{10}$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_c = 5,50 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ , } \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_0 = 12,70 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ , } \sum p \left(\frac{\mu}{\rho}\right) = 6,67$$

y por lo tanto

$$T = \frac{2}{\mu} = 0,246 \text{ cm}$$

Se seleccionaron cristales para la obtención de los diagramas con una sección rectangular (casi cuadrada) y con el lado mayor inferior al milímetro (de 4 a 6 décimas de milímetro) y, por lo tanto, inferiores al tamaño óptimo.

II-2). Obtención de diagramas.-

Los cristales se centraron en principio en el goniómetro y posteriormente, en los casos en que fué preciso, se corrigió el centrado del cristal por el método de Weis y Cole (9).

Se obtuvieron diagramas giratorios según los tres ejes cristalográficos: eje de la aguja $[010]$, eje perpendicular a la plaquita que forma la aguja $[001]$ y

per último el $[100]$.

Los diagramas de Weissenberg (de equi-inclinación), se obtuvieron en una cámara Unicom adecuada para este fin. En esta cámara las dos constantes instrumentales son iguales a 2, es decir que

$$C_1 = 2, \gamma = 2 x, \text{ por lo tanto } 1 \text{ mm (en el diagrama } x) = 2^\circ$$

$$C_2 = 2, \omega = 2 z, \text{ " " " " } 1 \text{ mm (" " " } z) = 2^\circ$$

siendo el radio de la cámara $r_f = 28,65 \text{ mm}$.

Se obtuvieron, en cada exposición, series de cinco películas con radiación K_α del cobre, 35Kv, 15mA.

Se obtuvieron diagramas de siete niveles: cuatro alrededor del eje $[010]$, ecuador y tres paralelos susceptibles de ser tomados en la cámara, y tres alrededor del eje $[001]$, ecuador y dos paralelos.

II-3). Lectura de intensidades.-

Todas las intensidades se midieron por comparación visual con una escala de ennegrecimientos. Esta

se obtuvo seleccionando en uno de los diagramas obtenidos, una mancha y consiguiendo un ennegrecimiento progresivo por exposiciones sucesivas según la siguiente progresión:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20.

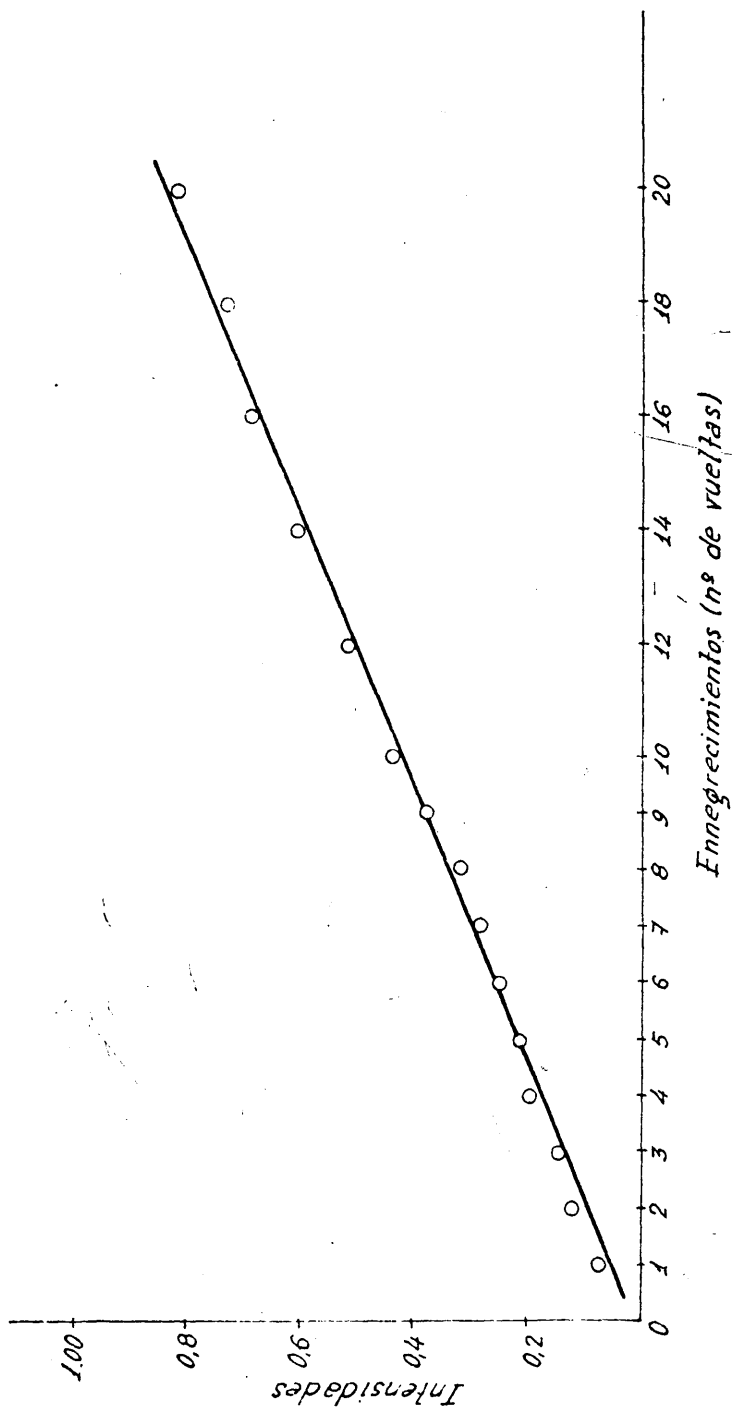
La escala fué fotometrada resultando en ella los ennegrecimientos proporcionales al número de repeticiones. Fig. 2.

II-4). Preparación de datos tridimensionales.--

Todos los cálculos para la preparación de datos tridimensionales se efectuaron en el ordenador I B M 7070 mediante los programas PXP-1 a PXP-9 (ver III-5).

Se pasaron los tres primeros programas (comprobando en cada etapa la medida de intensidades) obteniendo los factores de estructura corregidos por los factores de Lorentz y polarización para todas las reflexiones dentro de cada nivel, es decir sin escalar.

Como hemos dicho en II-2, se midieron intensidades pertenecientes a 7 niveles alrededor de los ejes b y c.



-Fig.2- Fotometrado de la escala de ennegrecimientos.

Nivel 1 - (h01)	Nivel 5 - (hk0)
Nivel 2 - (h11)	Nivel 6 - (hk1)
Nivel 3 - (h21)	Nivel 7 - (hk2)
Nivel 4 - (h31)	

que dará lugar a las siguientes reflexiones comunes:

Nivel 1	con niveles 5, 6 y 7,	reflexiones (h00), (h01) y (h02)
Nivel 2	" " " "	(h10), (h11) y (h12)
Nivel 3	" " " "	(h20), (h21) y (h22)
Nivel 4	" " " "	(h30), (h31) y (h32)

que teniendo en cuenta los valores máximos de h y las extinciones del grupo, resultan 313. Este número de por sí es pequeño, ya que el índice k tiene valor máximo de 5 y l de 17. El número de reflexiones observadas en niveles diferentes fué de 167, siendo el resto reflexiones no observadas en ambos niveles o en alguno de ellos. Como el número total de intensidades (no repetidas) fué de 950, resulta que tenemos solamente un 18% de reflexiones comunes para efectuar el escalado entre niveles.

Pasamos los programas PXF-4 y PXF-5, que calculan los factores de paso resolviendo las ecuaciones normales para su determinación por mínimos cuadrados, resultando unos valores no aceptables para los factores de paso. Esto se de-

be sin duda al número de reflexiones comunes tan pequeño o lo que es lo mismo a la falta tan considerable de datos en las ecuaciones normales.

En lugar de realizar diversos ciclos de mínimos cuadrados para tratar de corregir y ajustar lo más posible los factores de paso, decidimos calcularlos a mano por los inconvenientes señalados en nuestro caso para el cálculo por mínimos cuadrados. En el cálculo efectuado a mano, por aproximaciones sucesivas, logramos unos factores de paso con los que las relaciones entre la suma de las reflexiones comunes de cada uno de los niveles correspondientes a un eje con las mismas en los otros niveles del otro eje son valores muy próximos entre sí. Además estos factores de paso calculados cumplen con la condición de que la suma de sus cuadrados es igual a 7 (número de niveles). Como comprobación hallamos el error introducido en las reflexiones comunes por estos factores de paso, siendo de 9,6%.

Pasamos los últimos programas de escalado, que multiplican todas las reflexiones para los factores de cada nivel y hallan la media en el caso de ser reflexiones observadas en más de un nivel. Por último se ordena-

ron las reflexiones por índices crecientes de h , dentro de cada valor por índices crecientes de k y a su vez de l .

II-5). Dimensiones de la celdilla y grupo espacial.-

Las dimensiones de la celdilla y el grupo espacial, se determinaron anteriormente por Elías y García-Blanco, siendo objeto de una notificación publicada en Acta Crystallográfica (10). Por consiguiente sólo daremos aquí una breve reseña.

Se obtuvieron previamente diagramas por el método del cristal giratorio según los tres ejes y posteriormente diagramas de Weissenberg con radiación K_{α} del cobre correspondientes a los ecuadores y paralelos de los tres ejes.

Se interpretaron los diagramas de Weissenberg por el método de Huerta (11), construyéndose las proyecciones correspondientes a la red recíproca. Las dimensiones de la celdilla unidad se obtuvieron a partir de los diagramas de Weissenberg.

A continuación se resumen dichos resultados:

Dimensiones de la celdilla

$$a = 15,24 \text{ \AA} ; b = 4,04 \text{ \AA} ; c = 13,16 \text{ \AA} ; \beta = 94^{\circ}8'$$

El eje b coincide con el de la aguja

Volumen de la celdilla

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta = 807,82 \text{ \AA}^3$$

Número de moléculas por celdilla

$$n = \frac{V \cdot \rho}{M} = \frac{V \cdot \rho_{exp}}{P_m \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}} \approx 4$$

Densidad roentgenográfica

$$\rho = 1,227 \text{ g/cm}^3$$

Grupo espacial

La ausencia de extinciones (hkl), significa que se trata de una red primitiva P.

Las extinciones (h0l) cuando $h = 2n + 1$, revelan un plano de deslizamiento (010) de componente $a/2$.

Por último, las extinciones (0k0) cuando $k = 2n + 1$ muestran la existencia de un eje helicoidal

(010) de componente $b/2$.

Se trata en consecuencia de un cristal perteneciente al sistema monoclinico, grupo espacial $(C_2^5 h) - P2_1/a$.

III.- METODOS DE CALCULO

III-1). Introducción.-

En la determinación de una estructura cristalina, existen: una parte experimental, un trabajo de cálculo y por último, una labor de interpretación. El trabajo de cálculo ocupa un lugar muy destacado dentro de la labor total que es necesario realizar hasta llegar la solución del problema propuesto. Tanto es así, que el gran avance conseguido en los últimos años en la resolución de estructuras cristalinas, se debe principalmente al hecho de poder disponer los cristalógrafos de unos medios de cálculo cada día superiores, gracias a lo cual se ha podido por un lado, abordar la solución de estructuras cada día más complejas y por otro, aumentar el grado de refinamiento de las mismas.

Por todo ello, dedicamos un capítulo a este tema y especialmente por haber sido realizado este trabajo en una época (en el Instituto Alonso de Santa Cruz de

Madrid) que bien puede llamarse de transición ya que en sus comienzos el cálculo se realizó tanto a mano como haciendo uso de tablas dispuestas ingeniosamente (según los métodos hoy día clásicos) para facilitar la labor, como con ayuda de la calculadora eléctrica I B M 421, en los casos en que era factible su empleo, hasta la llegada al Consejo Superior de Investigaciones Científicas del ordenador I B M 7070, que aumentó considerablemente nuestras posibilidades de cálculo, haciendo posible la resolución tridimensional de nuestra estructura que de otra forma, con 21 átomos y más de 1.500 reflexiones, hubiera sido completamente imposible.

III-2). Cálculos necesarios.-

Podemos clasificarlos en los siguientes grupos:

1. Cálculos de preparación de datos tridimensionales en la resolución de estructuras cristalinas. Estos cálculos consisten, en el escalado de intensidades obtenidas en diferentes películas y su corrección por los factores usuales de Lorentz y polarización.

2. Síntesis de Patterson y Fourier. La determi-

nación de una estructura se basa en el conocimiento de la densidad electrónica en la celdilla unidad. Esto puede realizarse mediante la suma de series de Fourier. Para ello se necesita un número considerable de términos, para hacer despreciable el error de terminación de series.

La expresión usual para la función de Patterson es:

$$P(U, V, W) = \frac{1}{V_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi (hU + kV + lW)$$

Esta fórmula es susceptible de simplificación, haciendo uso de las relaciones de simetría entre los valores absolutos de los $|F|^2$, (lo que equivale a decir las intensidades observadas) para valores diferentes de h , k y l .

Para el sistema monoclinico, siendo b el eje único, resulta:

$$P(U, V, W) = \frac{4}{V_0} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi (hU + lW) + \\ + |F(\bar{h}kl)|^2 \cos 2\pi (hU - lW) \} \cos 2\pi kV$$

Lo mismo sucede con la función de Fourier, cuya

expresión general es:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \left[F(000) + 2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} F(hkl) \cos \left\{ 2\pi(hx+ky+lz) - \varphi(hkl) \right\} \right]$$

que puede simplificarse para los distintos grupos espaciales por las relaciones de simetría que contiene la red recíproca, siendo para el grupo $P2_1/a$

$$\rho(x, y, z) =$$

$$= \frac{4}{V_0} \left\{ \begin{array}{l} \text{cuando } k+l = 2n \\ \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} [F(hkl) \cos 2\pi(hx+ly) + F(\bar{h}kl) \cos 2\pi(hx-ly)] \cos 2\pi ky \\ \text{cuando } k+l = 2n + 1 \\ - \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} [F(hkl) \sin 2\pi(hx+ly) + F(\bar{h}kl) \sin 2\pi(hx-ly)] \sin 2\pi ky \end{array} \right\}$$

3. Factores de estructura. El conocimiento de los factores de estructura calculados de acuerdo con la estructura propuesta es necesario, ya que, además de ser muy útil durante la resolución de la estructura, supone una comprobación de la misma indicando el grado de aproximación logrado.

Su expresión general:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)$$

puede simplificarse notablemente, gracias a las relaciones de simetría existentes entre los átomos en la celdilla unidad. Para el grupo $P2_1/a$ y desdoblando según el test de índices resulta:

$$\begin{aligned} &\text{para } h+k = 2n \\ A &= 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky, \quad B = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{para } h+k = 2n+1 \\ A &= -4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky \end{aligned}$$

4. Mínimos cuadrados. Es muy interesante su aplicación en el refinamiento de la estructura. Por nosotros ha sido utilizado para el cálculo de los factores de fase en el escalado de intensidades correspondientes a ecuadores y paralelos de dos ejes.

5. Relaciones inter e intramoleculares. Los átomos dentro de la molécula y con los de otras moléculas, deben guardar una serie de relaciones de carácter químico como distancias, ángulos y planaridad, cuyo conocimiento es tan necesario como el de los factores de estructura,

tanto durante la determinación de la estructura, como comprobación de la misma, indicando el grado de aproximación mediante las desviaciones normales, como para la discusión de la estructura obtenida. Estos cálculos sencillos, realizados mediante la aplicación de ecuaciones muy conocidas de geometría analítica, son en cambio muy engorrosos, especialmente en sistemas con ejes no ortogonales.

6. Otra serie de cálculos de muy distinta índole, como pueden ser: determinación del coeficiente de temperatura por el método de Wilson; modificación de la función de Patterson, etc.

III-3). Calculadora I B M 421.-

Las síntesis de Patterson y Fourier bidimensionales, se realizaron con ayuda de la calculadora I B M 421 y en algunos casos con las tiras de Beever y Lipson.

Las expresiones que representan las funciones de Patterson y Fourier, pueden desarrollarse fácilmente mediante las relaciones trigonométricas de senos y cosenos de suma y diferencia de ángulos. De esta forma puede

obtenerse una expresión formada por diversos términos, consistentes en el producto de un módulo por dos o tres funciones trigonométricas (senos o cosenos) siendo en ellos posible combinar términos con el mismo valor de un índice.

Por ejemplo, la función de Patterson en el grupo $P2_1/a$ para la proyección (h0l), tiene la forma:

$$P_{(U,V,W)} = \frac{4}{V_0} \sum_{\infty} \sum_{\infty} \left\{ |F(hkl)|^2 + |F(\bar{h}kl)|^2 \right\} \cosh U \cos lW - \\ - \left\{ |F(hkl)|^2 + |F(\bar{h}kl)|^2 \right\} \sinh V \cos lW$$

El gran adelanto conseguido con el método de Beevers y Lipson (y otros similares como el de Robertson y el de Patterson - Tunell) consiste en tener tabulados todos los valores de

$$A \cos 2\pi hx ; -A \cos 2\pi hx ; A \sin 2\pi hx \text{ y } -A \sin 2\pi hx$$

para valores de A de 1 a 99 y para valores de h de 0 ó 1 (según sea coseno o seno) a 20. Las tablas están dispuestas en forma de tiras (una para cada valor de A y de h y con 16 valores, cubriendo un margen de x de 0 a 1/4) para poder, escogiéndolas debidamente, realizar las sumas

correspondientes.

El cálculo de las síntesis de Fourier (o de Patterson) en las tabuladoras (como la I B M 421) no es más que una mecanización de las tiras de Beavers y Lipson. Se compone de una serie de fichas clasificadas con arreglo a 1º) senos y cosenos; 2º) positivos y negativos; 3º) valores de h y 4º) valores de A . Esto permite reunir en relativamente poco tiempo, el conjunto de fichas según una tabla de valores (suma y diferencia de coeficientes de Fourier o bien resultado de la primera suma) para ejecutar el cálculo dispuesto. Las fichas, además de las perforaciones necesarias para registrar los valores de $\pm A \frac{\sin}{\cos} h\lambda$ llevan otra serie de perforaciones que, en conexión con los controles de la tabuladora, permiten ordenar el cálculo según sea necesario. Por ejemplo, para calcular los distintos cuadrantes las fichas deben ir provistas de perforaciones directoras en conexión con las propiedades de simetría, según un esquema determinado; sin embargo, como la máquina lee a cada paso de las fichas todas las perforaciones directoras en conexión con las propiedades de simetría, según un esquema determinado; sin embargo, como

la máquina lee a cada paso de las fichas todas las perforaciones, debe cuidarse mediante el relé de dirección que sólo la perforación deseada sea capaz de dirigir los contadores.

La utilización de estas tabuladoras, supuso un gran adelanto respecto a los métodos clásicos, no obstante, el reunir el conjunto de fichas necesarias siempre supone un arduo trabajo de rutina y una considerable pérdida de tiempo; especialmente en las síntesis tridimensionales, cuando el número de términos es elevado, su cálculo se hace prácticamente irrealizable.

III-4). Ordenador I B M 7070.-

1) Características del equipo utilizado (12).

La I B M 7070 es un sistema electrónico de procesamiento de datos que, por su propia variedad de configuraciones, cubre la zona entre los grandes ordenadores y los de tipo medio, Según las necesidades, puede utilizarse simplemente como un sistema de fichas, como un sistema intermedio de cintas o como un sistema completo de discos. Además, presenta la ventaja de poder incrementar su capacidad de almacenamiento cuando las exigencias requeridas al orde

nador así lo aconsejen.

a) Dispone de los siguientes componentes funcionales (que a su vez se compondrán de una o de varias unidades):

- Memoria Magnética: Este ordenador dispone de una Memoria Magnética con capacidad para 50.000 ó 99.000 dígitos numéricos, dispuestos en 5.000 ó 9.900 palabras de diez dígitos cada una.

- Cinta Magnética: Un ordenador con su capacidad máxima puede disponer hasta un total de 40 unidades magnéticas I B M 729 asociadas.

- Disco: La I B M 7070, puede incluir hasta cuatro unidades de almacenamiento en discos, suponiendo ésto una capacidad de almacenamiento en discos de 48.000.000 de dígitos numéricos.

- Unidades de entrada y salida: El ordenador puede utilizarse con una, dos o tres lectoras (de 500 fichas por minuto). La salida se realiza a través de perforadoras e impresoras hasta un máximo de tres (en conjunto). Las velocidades de estas dos máquinas son: 250 fichas por minuto en la perforadora y 150 líneas por minuto en la impresora.

- Consola lectora de fichas: Puede utilizarse cuando la I B M 7070 va equipada con cintas. Opera a una velocidad de 60 fichas por minuto.

- Información: Está provista de diez estaciones con objeto de pedir información y de mecanografiar la respuesta.

- Consola: Por la consola se percibe información, puede mecanografiar la salida y por ella puede ejercerse un control manual del sistema.

Procesador: La unidad de programación de las I B M 7070 contiene tres acumuladores con registros para poder llevar a cabo las instrucciones del programa almacenado, los datos e instrucciones dirigidos, todas las funciones automáticas y una gran variedad de operaciones lógicas.

El ordenador del Centro de Cálculo Electrónico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas está equipado para trabajar solamente con fichas perforadas, carece por lo tanto de cinta magnética, disco y consola lectora de fichas, disponiendo de una sola unidad de lectura, de una perforadora y de una impresora.

b) Unidades de la I B M 7070.

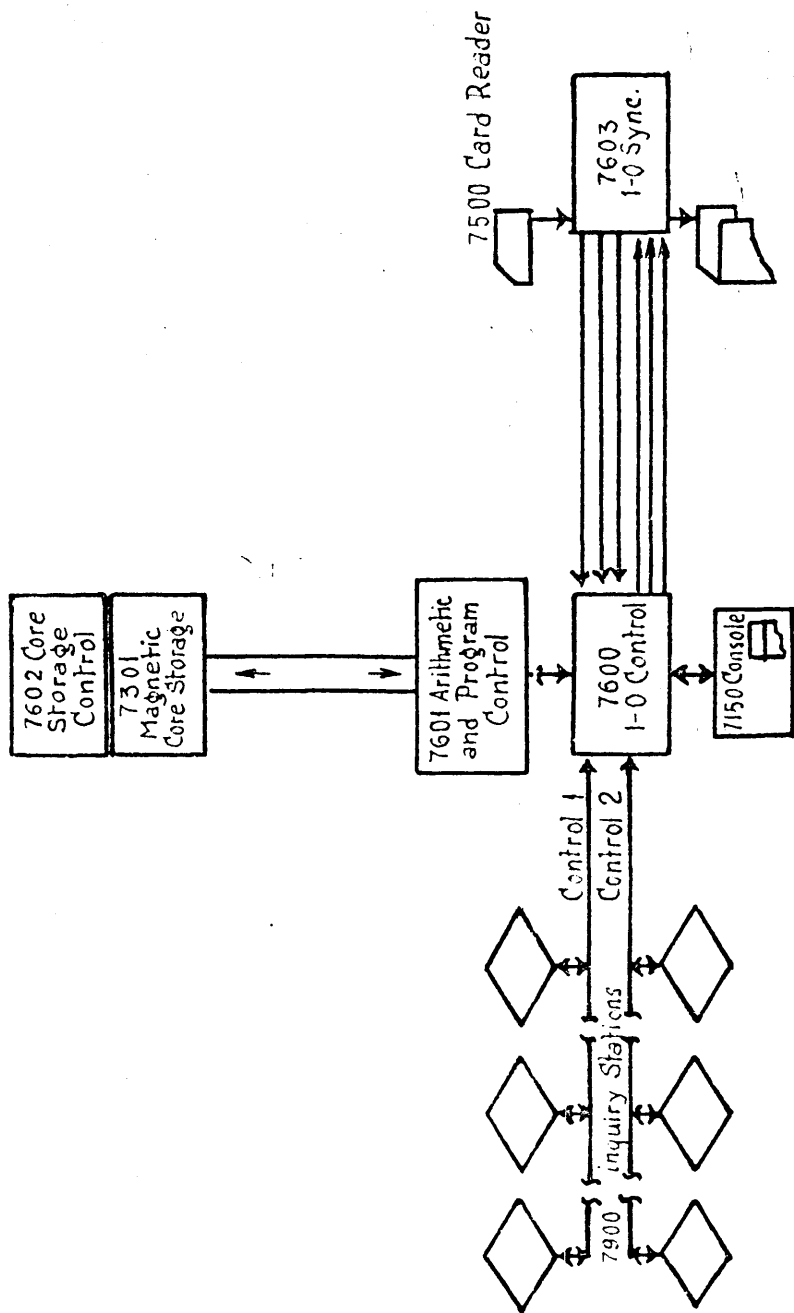
Como hemos dicho, este ordenador es muy versátil, siendo su diseño modular, lo que permite aumentar las posibilidades de la máquina llegando, por ejemplo en el sistema con cintas, a poder trabajar en combinación con una I B M 1401, que aumenta extraordinariamente la capacidad de trabajo del ordenador ya que la 1401 controla y lleva a cabo todas las operaciones auxiliares.

Para poder realizar estas configuraciones la 7070 dispone de una serie de unidades que concretándose a las existentes en el equipo utilizado por nosotros, son:

Consola, lectora, impresora, perforadora, control de entrada y salida, control aritmético y de programa, control de memoria, sincronizador de entrada y salida, conversor de potencia y estación de información.

Estos componentes están representados esquemáticamente en la fig. 3. Las unidades más importantes son el control aritmético y de programa y la unidad de memoria magnética con su control de memoria, que forman el centro nervioso del sistema.

El control aritmético y de programa ejecuta las



-Fig.3- Esquema de los componentes del ordenador IBM 7070.

instrucciones del programa almacenado, trayendo cada instrucción de la memoria para este fin. El programa almacenado opera directamente sobre los datos, solamente en la memoria; entra y lleva los datos del control de memoria y memoria por medio de instrucciones para leer una ficha, perforar, imprimir, etc. Todos los datos transmitidos, hacia o bien procedentes de las unidades de lectura, estaciones de información y la consola hacia la memoria magnética pasan por el control aritmético y de programa.

El control de entrada y salida, compuesto de un tambor magnético, sirve de almacenamiento intermedio para sincronizar la memoria con los equipos de entrada y salida y estaciones de información.

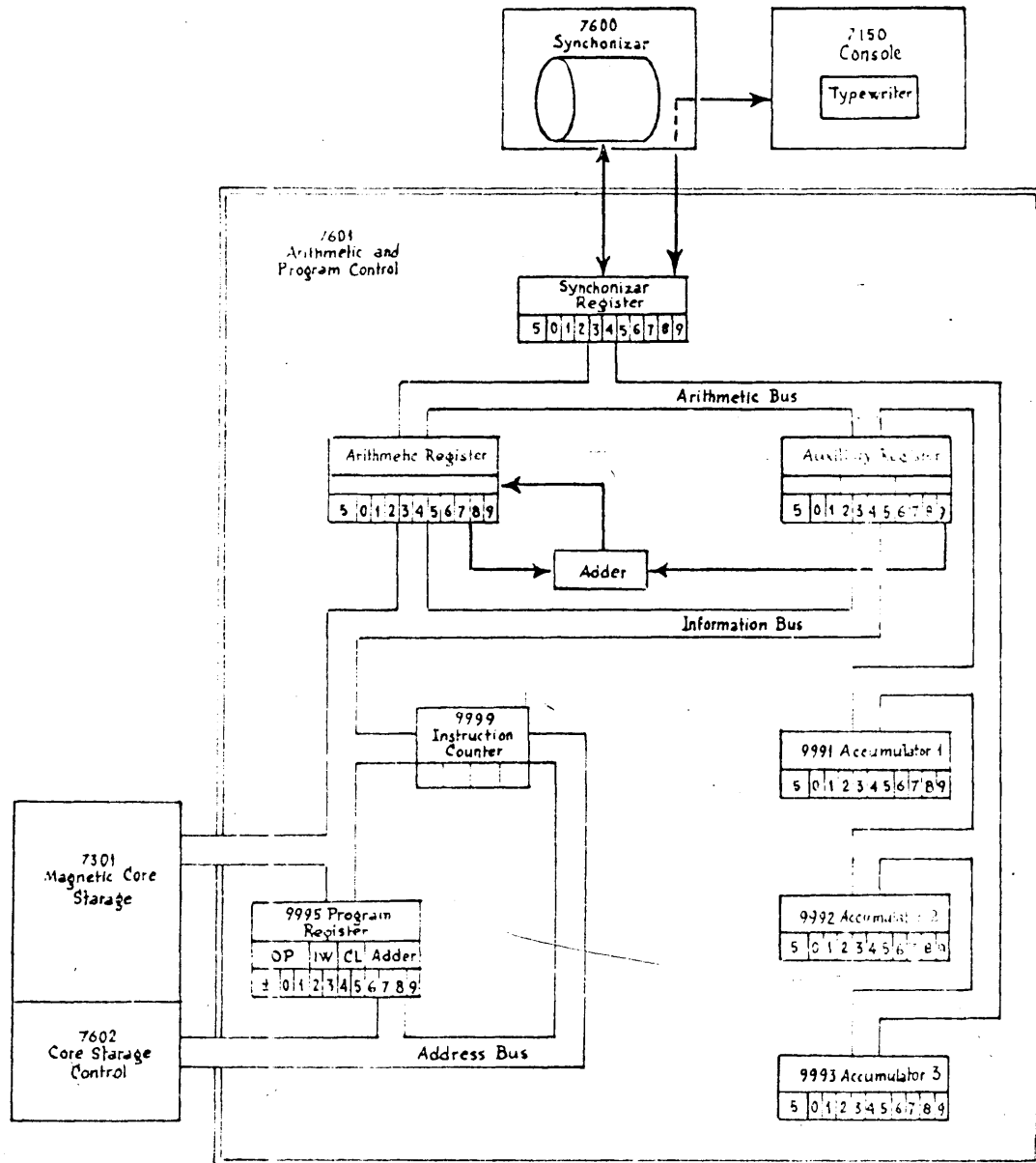
El control de memoria es el encargado de dirigir los datos procedentes de la memoria o hacia ella por las instrucciones en el programa almacenado.

Memoria magnética.- Puede definirse como el área de almacenamiento activo de la 7070. Contiene no solamente el programa almacenado sino también todos los datos que el programa ha de necesitar en sus operaciones. Los datos leídos desde cualquiera de las unidades de entrada o almacenamiento, como son lectoras, estaciones de información y

consola, son llevados a la memoria, y lo mismo cualquier dato que llegue a estas unidades procede de la memoria. Tiene ésta una capacidad de 5.000 palabras (el modelo utilizado por nosotros), consistiendo cada palabra en diez dígitos numéricos y un signo, que puede ser más, menos o alfa. El código en alfa requiere dos dígitos por cada carácter, por lo que cada palabra alfabética se compondrá de cinco caracteres. Las 5.000 palabras de la memoria están numeradas de 0000 a 4.999, llamándose a este número "dirección" y sirviendo para localizar y requerir una palabra. En cuanto a los dígitos, en la memoria están formados por una combinación de dos partes llamadas "bits". Los "bits" están situados en posiciones designadas con los números 0,1,2,3 y 6. Por una serie de combinaciones de dos bits en distintas posiciones se representan los diez dígitos. Estas son: el cero se designa por la combinación 1 - 2, los dígitos del uno al nueve por una combinación tal, que la suma de las posiciones iguale al dígito, por ejemplo: el número cinco está formado por los "bits" 2 y 3. En cuanto a los signos alfa, menos y más, se obtienen con las combinaciones (0,3), (0,6) y (3,6) respectivamente. En la memoria, las palabras llamadas "alfaméricas", contienen cinco caracteres, dos por dígito. Existe un código que muestra los caracteres alfabéticos, numéricos

y especiales, para la codificación "alfanérica" lo mismo que para el sistema de fichas perforadas y numérico. Siempre que un dígito se mueve de o hacia el almacenamiento, tiene lugar una comprobación para asegurar que el dígito está formado por dos "bits". Todos los datos procedentes de o hacia la memoria, se transmiten en paralelo, esto quiere decir que una palabra completa se mueve en conjunto y no por "bits" o dígitos. Para la transmisión en paralelo, existen canales formados por 53 líneas, una por cada "bit" en cada uno de los diez dígitos (50) y el signo (3). Gracias a este dispositivo las palabras se mueven en un tiempo de seis microsegundos.

Control aritmético y de programa (I B M 7601). Esta unidad donde radica la característica de programación de la 7070, está formada por: tres acumuladores, registro auxiliar, registro aritmético, registro de programa, contador de instrucciones, sumador y registro sincronizador, estando representado este conjunto en la fig. 4, que a su vez puede considerarse como un diagrama esquemático del flujo de datos. La representación está simplificada, ya que existen otros registros y muchos más circuitos. Todos los registros y también los acumuladores, tienen una capacidad de una palabra (con signo), mientras que el contador de instruc-



-Fig. 4 - Esquema del movimiento de datos en el ordenador IBM 7070.

ciones tiene solamente una capacidad de cuatro dígitos. Todas las operaciones aritméticas tienen lugar en el sumador. Los acumuladores, el programa registro y el contador de instrucciones tienen como dirección: 9991, 9992, 9993, 9995 y 9999 respectivamente, pudiendo dirigirse a todos ellos desde la consola y por instrucciones contenidas en el programa solamente los acumuladores. Existen tres canales para la transmisión de datos en paralelo: el "canal de información" que lleva los datos entre la memoria por un lado y el registro de programa, contador de instrucciones, registro aritmético y registro auxiliar, por otro; el "canal aritmético" que conecta los tres acumuladores con el registro auxiliar, registro aritmético y registro sincronizador y por último el "canal de dirección" que lleva direcciones al control de memoria procedentes del contador de instrucciones y del registro programa.

2) Características de la programación.

El programa está formado por instrucciones. Estas se almacenan en la memoria de la 7070, instrucción por instrucción, en direcciones consecutivas desde un determinado lugar donde se empieza a almacenar. Las instrucciones se realizan normalmente paso a paso; cada paso del

programa no necesita contener la dirección del paso siguiente, ya que la dirección de cada instrucción se obtiene por medio del contador de instrucciones. La secuencia de un programa puede romperse en el programa, ya directamente ó bien como consecuencia de una operación lógica.

Formato de la instrucción.- Cada instrucción consta de diez dígitos numerados de 0 a 9 y el signo (S), que puede ser más o menos pero no alfa. El formato general de la instrucción es:

	<u>S</u>	<u>0</u>	<u>1</u>		<u>2</u>	<u>3</u>		<u>4</u>	<u>5</u>		<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	
siendo	a)	S	0	1	-----	Código de la operación									
	b)	2	3		-----	Palabra índice									
	c)	4	5		-----	Control									
	d)	6	7	8	9	-----	Dirección.								

a) Código de operación: denota y determina la operación que ha de tener lugar. Por ejemplo, el código 24, que se denomina "añadir al acumulador 2", determina: la adición del contenido de la palabra especificada por la dirección (6789) de la instrucción, la cantidad existente en el acumulador 2, dejando el resultado en el mismo acumulador.

Algunos códigos operatorios (de los 200 posibles)

desempeñan varias funciones, siendo por consiguiente necesario, el concurso de otros dígitos en la instrucción, para definir completamente la operación que debe realizar; se llaman éstos, códigos aumentados. Por ejemplo, el código llamado "control de ficha" (69) se emplea para toda salida de datos y consola. La operación concreta a realizar queda definida con las posiciones 4 y 5 que especifican, la unidad que debe actuar (entrada o salida) y la operación (lectura, perforación...).

b) Palabras índices.- La memoria contiene 99 palabras índices formadas por un número de diez dígitos con signo y almacenado en las posiciones 0001 a 0099. Las posiciones 2 - 3 de una instrucción, especifican la palabra índice o cual de estas 99 palabras debe tomarse (si son ceros, significa que no utiliza palabra índice).

De los diez dígitos de que consta una palabra índice, las posiciones 0-1 y 6-7-8-9 son libres, pudiéndose utilizar como almacenamiento; lo mismo sucede con las palabras índices no necesitadas en el programa, las cuales pueden utilizarse como las otras palabras de la memoria. El significado de la palabra índice es el siguiente: las posiciones 2-5 y el signo de la palabra índice indicada, se suman algebraicamente a las posiciones que marcan la direc-

ción de la instrucción (posiciones 6-9) considerada con signo más, y esta nueva dirección se utiliza para la operación. Una palabra índice puede llevar signo más o menos, pero no alfa, ya que ello provocaría una parada por error, tanto si las posiciones 6-9 se utilicen o no como una dirección. Con respecto al tiempo, la palabra índice es la primera que entra en juego en cada instrucción, antes incluso que el código operatorio haya sido interpretado.

c) Control.- Ocupa las posiciones 4 y 5 de una instrucción. Este control puede tener la misión de definir el "campo" u otras.

Control como definición de campo.- Determina la parte de una palabra que debe ser usada. El dígito en posición 4 señala la posición de partida y el dígito en posición 5 especifica la posición del último dígito tomado en la palabra. El dígito en posición 4, nunca puede ser superior al situado en 5; cuando los dos tienen el mismo valor, se define una posición única en la palabra. Gracias a la definición de campo, pueden almacenarse en una palabra varios campos (con el mismo signo), pudiendo operar posteriormente en campos individuales, siendo el signo de todos estos campos el de la palabra.

Control con otra función (distinta de definición de campo).

- Con la mayoría de los códigos aumentados, las posiciones de control de una instrucción determinan la operación específica entre las múltiples definidas por el código operatorio.

- En los códigos operatorios que, específicamente operan sobre palabras índices, las posiciones de control indican la palabra índice sobre la que debe operar.

d) Dirección.- Las posiciones 6-9 de una instrucción, usualmente se refieren al lugar donde se almacenan unos datos. Su significado no es siempre el mismo, pudiendo desempeñar los usos siguientes:

- lugar de almacenamiento de un dato.
- en operaciones de salto, la dirección contiene el lugar de la instrucción siguiente,

- en algunas operaciones, el número de cuatro dígitos en las posiciones 6-9 de la instrucción, es utilizado como un factor en la operación; este número para estas operaciones se considera siempre con signo más,

- en algunos códigos aumentados, las posiciones 6-9 definen la operación.

3) Sistemas de programación.-

Autocoder.- Existe un autocoder básico y un autocoder completo. El autocoder básico es un sistema de programación desarrollado para simplificar la preparación de programas. En él, cada operación tiene una representación nemotécnica, utilizando esta representación y no el lenguaje numérico de máquina en la programación; por ejemplo, la operación "-34" titulada "sustraer del acumulador 3" está representada por las siglas "S 3". En los códigos aumentados, cada una de las operaciones que éstos puedan realizar tienen su representación simbólica aunque en el lenguaje de máquina todas tengan el mismo código. Al hacer en el programa referencia a los datos, se hace simbólicamente empleando nombres o cualquier designación con o sin sentido. Otra ventaja de este sistema consiste en que no es necesario, en la realización del programa asignar a las instrucciones un lugar en la memoria. Además, las rutinas del programa pueden escribirse con independencia unas de otras.

Gracias a todas estas características, la preparación de un programa en autocoder básico supone un ahorro de trabajo y de tiempo considerable. Los programas escritos

en autocoder se convierten en lenguaje de máquina con ayuda del procesador de autocoder básico; éste toma el programa en lenguaje de autocoder, realizando las siguientes funciones: a) hace el cambio de código simbólico a código en lenguaje de máquina; b) asigna a cada instrucción una dirección en la memoria; c) asigna también una dirección a los datos expresados simbólicamente, d) ejerce una función de comprobación sobre ciertos errores de código, dando cuenta de ellos por medio de mensajes y e) ensambla el programa en lenguaje de máquina. El programa ensamblado aparece también listado por medio de la impresora.

El autocoder completo supone un medio muy importante para escribir programas. Contiene macro-instrucciones que son muy adecuadas para plantear un problema y que generalmente producen un número determinado de instrucciones en lenguaje de máquina.

La escritura de los programas fuente, tanto de autocoder básico como completo, puede llevarse a cabo en unas hojas especialmente dispuestas para éste y que facilitan la labor.

Fortran básico.- Así como en el sistema en autocoder se emplea un lenguaje simbólico para expresar el có-

digo operatorio (necesitando por lo tanto conocer éste aunque no el lenguaje de máquina), el lenguaje en fortran para escribir programas fuente es muy simple y conciso, estableciéndose las formas aritméticas en forma semejante a la utilizada en matemáticas. Por ejemplo: para multiplicar dos números, se intercala entre ambos un asterisco; dos asteriscos entre dos números determina el exponente (último número) a que hay que elevar el primer número; la raíz cuadrada de una expresión se expresa por las siglas SQRTF seguidas de un paréntesis conteniendo la expresión; el signo igual determina la resolución de la expresión en el segundo término de la ecuación, etc. etc. Además de las definiciones aritméticas, el sistema en fortran básico incluye otras definiciones para especificar funciones de paso y entrada y salida de datos.

Es por consiguiente un medio muy adecuado para establecer las etapas que deben llevarse a cabo en la resolución de muchos tipos de problemas, especialmente en el campo técnico y científico. Además, lo mismo que sucede con el autocoder, no es necesario realizar ningún trabajo de rutina, ya que éste es realizado por los programas, compilador de fortran y ensamblador de autocoder, consiguiéndose una reducción importante en el tiempo requerido para escribir un programa. De ellos el compilador o fortran bási-

se hace el paso del programa fuente escrito en Fortran a autocoder básico (escrito en lenguaje simbólico). El ensamblador o autocoder básico traslada el conjunto de expresiones en lenguaje simbólico (establecido por el compilador) en un programa escrito en lenguaje de máquina (programa objeto).

III-5). Programas utilizados en la resolución de estructuras cristalinas (para el ordenador I B M 7070).--

Dada la versatilidad y capacidad de la I B M 7070, pueden realizarse en ella prácticamente todos los cálculos necesarios para la resolución de estructuras cristalinas.

Describiremos solamente algunos de los programas utilizados, señalando el método en que está basado, características de los mismos e introducción de los datos necesarios.

Podemos clasificarlos en los grupos siguientes:

- Programas encaminados a la preparación de datos tridimensionales partiendo de los valores de las intensidades.

- Programas para el cálculo de síntesis de Fourier en general (comprendiendo síntesis de Patterson, de Fourier, de error o de diferencias y diferencial).

- Programas para la determinación de factores de estructura y del factor de acuerdo.

- Programas para la resolución de problemas geométricos (comprende distancias inter e intramoleculares, ángulos y planaridad).

1) Describiremos en primer lugar, los programas utilizados en el escalado de intensidades (13).

Están constituidos por una colección de programas, nueve en total, con la misión de transformar los valores estimados para las intensidades difractadas de los diagramas múltiples de Weissenberg tomados en los distintos niveles según los ejes cristalográficos, en los valores de las amplitudes de los factores de estructura observados, tridimensionales y dispuestos en forma tal que puedan utilizarse directamente en el programa para el cálculo de los factores de estructura (parte I). Los siete primeros están escritos en Fortran, pasando al octavo los datos de formato fortran al formato en autocoder, ya que en

este sistema está escrito el programa de factores de estructura (parte I).

Estos programas son:

PXF-1.- Este programa determina los factores de paso entre las distintas películas correspondientes a un mismo nivel.

PXF-2.- Aplica los factores obtenidos en PXF-1, para obtener, efectuando las medias aritméticas, las intensidades (sin corregir) de cada nivel.

PXF-3.- Corrige las intensidades y determina los valores de las amplitudes de los factores de estructura correspondientes a los distintos niveles sin escalar.

PXF-4.- Para la obtención de los factores de escalado entre los distintos niveles, prepara los coeficientes para las ecuaciones correspondientes a la determinación por mínimos cuadrados.

PXF-5.- Resuelve estas ecuaciones obteniendo los factores de paso.

PXF-6.- Aplica los factores de paso calculados en PXF-5 a los datos obtenidos en PXF-3, obteniendo las

amplitudes de todos los niveles reducidos a una escala única.

PXF-7.- Determina la amplitud media observada en distintos niveles.

PXF-8.- Transforma el formato de los datos obtenidos en PXF-7.

PXF-9.- Caracteriza, según el programa de factores de estructura, las fichas correspondientes a amplitudes de reflexiones no observadas.

La salida de los distintos programas, aparece doblemente impresa y en fichas perforadas, que constituyen la entrada del programa siguiente. Los cálculos se van realizando por consiguiente, paso a paso, permitiendo la comprobación y corrección de los datos en todo momento, ya que es muy di fácil detectar inicialmente los errores producidos en la medida de las intensidades en las películas.

Como hemos dicho antes, los siete primeros programas están escritos en fortran. Las fichas de datos preparadas para este sistema, obedecen a un código muy sencillo. Por ejemplo, el formato (4I3, F5.1, 2F10.5) indica la forma en que la ficha ha de contener los datos, significando que exis-

ten:

- (4I3) 4 campos de 3 columnas cada uno (ya que en for-tran, un campo o palabra conteniendo un número, no consta necesariamente de diez columnas); en cada uno de estos campos se coloca un número entero I; este número debe colocarse en el ex-tramo derecho del campo, ya que las columnas dejadas en blanco se interpretan como si se hubiesen perforado ceros; si el número entero es ne-gativo, debe perforarse menos en la columna an-terior al primer dígito del número; si no per-fera ningún signo, el número será interpretade como positivo.
- (F5.1) 1 campo de 5 columnas con un número fracciona-rio (F), estando colocada la coma decimal en el segundo dígito empezando por la izquierda (es decir una cifra decimal).
- (2F10.5) 2 campos de 10 columnas con un número fracciona-rio con 5 cifras decimales.

Pasamos a describir someramente estos programas:

PXF-1.- Determinación de factores de paso entre pe

lículas múltiples.

Este programa selecciona, en un principio, las intensidades comunes a cada par de películas pertenecientes a un nivel, efectuando posteriormente la suma de ambas y hallando la relación correspondiente (7 por nivel, ya que admite hasta 8 películas en cada nivel). Por último calcula los factores de pase multiplicando cada relación por el factor precedente (tomando la unidad para el factor de la primera película).

La entrada está formada por:

Programa

Ficha auxiliar de datos

Colección de datos sobre intensidades

La "colección de datos sobre intensidades" está formada por las fichas de reflexión y las fichas de corona agrupadas en la forma siguiente:

- Las fichas de reflexión (una ficha por cada reflexión que tenga lugar en el nivel) se agrupan según las coronas de la red recíproca en un orden arbitrario; a estas fichas de reflexión precede una ficha de corona.

- Las coronas se reúnen en niveles, ordenando las

coronas según el índice apropiado de Miller, en orden creciente.

- Los niveles se numeran consecutivamente, agrupándose a su vez los ordenados alrededor del mismo eje y comenzando por el eje (a) y luego los datos alrededor de (b) y de (c), (siempre que existan todos ellos). En este mismo orden deben de entrar en la máquina.

Las fichas de reflexión contienen:

- Identificación de la reflexión correspondiente h, k, l.

- Indicación sobre si la reflexión es observada también en otro nivel o no, P.

- Valores de las intensidades obtenidas directamente de las películas de Weissenberg.

Todo ello según el formato (3I3, I2, F5.1, 7F7.1)

Las fichas de corona expresan:

- Mediante dos índices de Miller H K o L, las coronas que ellas encabezan; el tercer índice no es constante y debe ser perforado en la ficha como 100.

- El número total de fichas de reflexión en la co-

rona MAX; debe ser cero, cuando en la corona correspondiente no haya ninguna reflexión (por ejemplo por extinción de grupo).

- Nivel en que se encuentra la corona.

El formato es (I28, 4I7).

La ficha auxiliar de datos, según el formato (I10, 3F10.1) indica el número de niveles que se están utilizando y los valores de intensidad máximos y mínimos elegidos de acuerdo con las medidas realizadas, de tal forma que en el cálculo de los factores de paso entre las películas pertenecientes al mismo nivel no intervengan más que los valores de las intensidades medidas en mejores condiciones. Por último también incluye un factor, utilizado solamente en PXP-2, superior a 1,0; éste es el peso que se ha de aplicar a las intensidades con valores comprendidos entre Q máx. y Q mín., para que al calcular la media entre los valores escalados, éstas tengan una mayor contribución.

En la salida de este programa, aparece impreso para cada nivel, las sumas de los valores de las intensidades de las reflexiones comunes en cada par de películas, la relación entre ambas y los factores de paso. También perfora una ficha por nivel, con los factores de paso del mismo y

que son utilizadas en la entrada del programa siguiente.

PXF-2.- Determinación de las intensidades (sin corregir.

Este programa multiplica las intensidades observadas por los factores de película apropiados.

La entrada consta de:

Programa

Ficha auxiliar de datos

Ficha de nivel con los factores de paso

Colección de datos sobre intensidades.

La salida consiste en una nueva colección de datos sobre intensidades, que consta de las mismas fichas de corona y otras fichas de reflexión (3I3, I2, F5.1, 8F7.1) en las que además de su identificación (3I3) e indicación de si es o no común con otro nivel (I2), contiene los valores escalados de las intensidades y el valor medio. Estos mismos datos aparecen impresos.

PXF-3.- Determinación de las amplitudes de estructura sin escalar.

Este programa aplica el factor de Lorentz y pola-

rización a las intensidades observadas y calcula la amplitud de todas las reflexiones en los distintos niveles, es decir, sin escalar.

La entrada está formada por el

Programa

Ficha con las constantes de la celdilla

Colección de datos de intensidades (salida de (PXF-2)).

En la ficha con las constantes de la celdilla, debe constar: los valores de los ejes y los cosenos de los ángulos de la celdilla; la longitud de onda de la radiación utilizada y el número de niveles tomados alrededor de cada eje.

Este programa puede utilizarse también aunque no se pasen los dos programas anteriores.

La salida, no solamente ofrece una colección de fichas para ser utilizadas en los programas PXF-4 y PXF-6, sino que también aparecen impresos los datos para todas las reflexiones con los valores de h , k y l , la amplitud (que vendrá marcada con un signo negativo cuando esta reflexión no sea observada en otros niveles), el valor del

sen θ y el factor de Lorentz y polarización.

PXF-4.- Preparación para la determinación por mínimos cuadrados de los factores de escalado entre niveles.

El método aplicado en este programa está basado en los trabajos de Dickeson (14) y Roblet (15).

Llamando S_{ij} a la suma $\sum_{hkl} F_{hkl}$ de todas las reflexiones medidas en el nivel i comunes con el nivel j , y K_i los factores de escalado entre niveles, tendremos que:

$$e = k_i S_{ij} - k_j S_{ji}$$

que minimizando

$$E = \sum_i \sum_j e_{ij}^2 = \sum_i \sum_j (k_i S_{ij} - k_j S_{ji})^2$$

y entonces

$$\frac{\partial E}{\partial k_i} = 2 \sum_j (k_i S_{ij}^2 - k_j S_{ij} S_{ji}) = 0$$

dando lugar a N ecuaciones lineales homogéneas (ecuaciones normales de mínimos cuadrados)

$$- k_1 \sum_j S_{1j}^2 + k_2 S_{12} S_{21} + \dots + k_N S_{1N} S_{N1} = 0$$

.....

$$\dots\dots\dots$$

$$k_N S_{1N} S_{N1} + k_2 S_{N2} S_{2N} + \dots - k_N \sum_j S_{Nj}^2 = 0$$

Para encontrar una solución (que no sea trivial como $K_1 = 0$) es necesario introducir un parámetro de ajuste λ formando la matriz característica $[K]$ de la matriz $[S]$, es decir $[K] = [\lambda I - S]$ donde $[I]$ es la matriz unidad. λ puede tomar los valores $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$ que son los valores propios de $[S]$ y a cada uno de los cuales corresponde una serie de valores K_1 (vector propio de la matriz $[S]$) que satisfacen las ecuaciones normales.

Para hallar los valores de K_1 puede escribirse las ecuaciones $[K] [k] = 0$ en la forma

$$k_1 \sum_j S_{1j}^2 - k_2 S_{12} S_{21} \dots\dots\dots - k_N S_{1N} S_{N1} = \lambda k_1$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots$$

$$-k_N S_{1N} S_{N1} - k_2 S_{N2} S_{2N} + \dots + k_N \sum_j S_{Nj}^2 = \lambda k_N$$

que son idénticas a las ecuaciones normales originales, exceptuando el segundo miembro. El mejor conjunto de factores de escalado K_1 , se obtendrá tomando los valores propios λ_i más próximos a cero y calculando el correspondiente vector propio, bien resolviendo las ecuaciones o bien por métodos

de transformación de matrices.

Este programa PXP-4 calcula solamente los coeficientes de las ecuaciones normales, buscando en los niveles observados las coronas comunes y dentro de ellas las reflexiones que tienen lugar en ambos niveles.

La entrada consta del

Programa

Ficha auxiliar

Fichas de datos (salida de PXP-3)

En la ficha auxiliar deben introducirse los dos valores máximos (entre h, k y l) que pueden tener lugar en los niveles observados (con objeto de preparar las tablas que el programa necesita) y el número de niveles según los tres ejes.

Para la selección y suma de las amplitudes comunes, el programa actúa de la siguiente forma: al leer las fichas, almacena el primer nivel en la memoria, formando una tabla y efectúa y almacena las $\sum |F|$ de todas las coronas y columnas. Posteriormente son leídos los niveles siguientes, corona por corona, comparando éstas con las coronas del nivel almacenado. Es necesario repetir esto para cada

nivel con pases sucesivos, ordenando las fichas de tal forma, que los niveles que ya han sido almacenados quedan al final en el pase siguiente.

En cada ciclo, aparece en la impresora la siguiente información: indicación del nivel con el número de coronas y columnas y a continuación las distintas coronas y columnas, con su identificación, valores límites para el índice variable y la suma de las amplitudes de la corona (o columnas) del nivel almacenado (solamente de las reflexiones comunes).

Una vez que la máquina tiene relación de todas las coronas comunes, imprime una lista con los valores de las sumas de las amplitudes $S(I, J)$ correspondientes al nivel I que son comunes al nivel J y, por último, los coeficientes de las ecuaciones normales de mínimos cuadrados $S'(I, J)$, siendo I y J los niveles y $S'(i, j) = -S(i, j) \times S(j, i)$ cuando $i \neq j$.

Por último, la calculadora facilita también por medio de la perforadora, las fichas con los coeficientes de las ecuaciones normales (una ficha por coeficiente) según el formato,

[2110, F20.1]

PXF-5.- Cálculo por mínimos cuadrados de los factores de escala entre niveles.

Este programa está basado en el método iterativo para la diagonalización de matrices simétricas.

La entrada está formada por el

Programa

Fichas de niveles

Colección de fichas de coeficientes (salida de PXF-4)

La ficha de niveles, contiene solamente el número de niveles tomados en el problema.

El programa imprime el valor propio más pequeño de la matriz formada por los coeficientes de la ecuación normal, siendo éste una medida de la consistencia de las medidas de las intensidades llevadas a cabo en reflexiones observadas en niveles diferentes. Si no hubiera error experimental, el valor propio menor sería cero. El programa también imprime los factores de escalado entre niveles que son los elementos del vector propio que corresponde al menor valor propio. Estos están normalizados de tal forma, que la suma de los cuadrados de los factores de escala sea igual al número máximo

de niveles observados.

Los factores de escala, junto con el número de nivel correspondiente, aparecen también en fichas perforadas (una por nivel), formando parte de la entrada del programa siguiente.

PXF-6.- Escalado de amplitudes observadas.

Este programa multiplica todas las amplitudes observadas por los factores de escalado entre niveles calculados en PXF-5. Como es necesario realizar ciclos sucesivos de mínimos cuadrados hasta conseguir que todos los factores de escala converjan hacia la unidad, la salida de este programa está formada por un conjunto de fichas con las amplitudes escaladas perforadas en la forma requerida por el programa PXF-4, para pasar éste, el 5 y el 6 sucesivamente.

La entrada está formada por el

Programa

Colección de factores de escala

Fichas de datos

La colección de factores de escala es la salida de PXF-5 y las fichas de datos son la salida de PXF-3

con las amplitudes sin escalar en el primer ciclo de mínimos cuadrados, ya que en los siguientes estará formado por las fichas perforadas PXP-6 del ciclo anterior.

El programa, no sólo perfora las fichas con las amplitudes escaladas sino que imprime esta información, indicando: los índices de Miller de la reflexión correspondiente, el nivel en que se midió la reflexión y eje a lo largo del cual se tomó el nivel y la amplitud de estructura escalada (con signo menos para las reflexiones no observadas o medidas en otros niveles).

PXP-7.- Amplitudes de estructura.

Este programa calcula las medias de las amplitudes correspondientes a reflexiones observadas en varios niveles. Antes de pasar este programa debe comprobarse la ausencia de errores, eliminándose la medida correspondiente o bien corrigiéndose en los datos originales (para proceder nuevamente a su cálculo) en el caso de encontrar alguno.

La entrada está formada por el

Programa

Colección de amplitudes

La colección de amplitudes está formada por la sa-

lida del programa PXP-6, pero con las fichas clasificadas (mecánicamente) con el fin de tener reunidas las fichas correspondientes a las mismas reflexiones (medidas en los distintos niveles).

El programa perfera una sola ficha por reflexión con el valor de la amplitud media, mientras que por la impresora, aparecen reunidos para cada reflexión, los valores de las amplitudes escaladas para los distintos niveles y el valor medio, con el fin de facilitar una última comprobación de los datos obtenidos.

PXP-8.- Transforma PXP-7 de formato fortran a formato autocoder.

El programa está escrito en autocoder. La entrada está formada por:

Programa

Fichas de datos

Las fichas de datos son la salida de PXP-7.

La salida de PXP-8, está formada por un nuevo paquete de fichas de datos en autocoder, que a su vez constituyen la entrada del programa PXP-9 o bien del SFI (para el

cálculo de factores de estructura).

PXF-9.- Caracteriza según el programa de factores de estructura las fichas correspondientes a reflexiones no observadas.

La entrada está formada por las fichas de reflexiones no observadas de salida de PXF-8.

La salida, formada por una nueva colección de fichas con indicación de reflexión no observada, constituye junto con el resto de las fichas de salida de PXF-8, la entrada de SF-1.

2) Programas para la determinación de factores de estructura con factor de temperatura isotrópico. (15).

Están constituidos por dos programas denominados SF-I y SF-II que partiendo con las fichas obtenidas en la preparación de datos (programas PXF-1 a PXF-9) determinan los valores de los factores de estructura y el factor de acuerdo, perforando además una nueva colección de fichas que, a su vez, servirán de partida para cálculos posteriores a efectuar con otros programas (síntesis de Fourier por ejemplo).

Los dos programas están escritos en autocoder;

todas las fichas usadas en estos programas, si no se indica otra cosa, están en forma de ocho palabras numéricas conteniendo diez dígitos con signo. Algunas veces se puede usar una palabra para acomodar más de un número. El signo se indica con una perforación en la posición 11 para (-) y en la posición 12 para (+). Todas las columnas deben estar perforadas y cualquier columna no usada debe llenarse de ceros. Una perforación en la posición 12 de la columna 79 distinguirá esta ficha (numérica) de una ficha alfabética. La coma decimal no se perfora en la palabra numérica, marcándose (en el texto) la posición de la coma, por un número entre paréntesis que indica el número de dígitos o columnas después de la coma decimal dentro del campo de diez dígitos; el resto de las columnas en la palabra numérica se utiliza para la parte entera del número.

SF-I.- Este programa lee los datos por medio de fichas que contienen los índices h , k , l y los valores de los factores de estructura observados (corregidos por los factores de Lorentz y polarización) y calcula el seno del ángulo de Bragg y los factores atómicos para cada reflexión, obteniendo estos últimos por interpolación lineal de las tablas de factores atómicos en función del $\sin \theta$. Los resultados son perforados sobre fichas que serán usadas como datos de entrada para el programa SF-II.

La entrada del programa SF-I está formada por las siguientes fichas en este mismo orden:

Programa SF-I

Ficha con las constantes de la celdilla

Ficha de transferencia

Fichas de datos

La ficha con las constantes de la celdilla, es utilizada en éste y en otros programas, tales como síntesis diferencial. Ella aporta en el cálculo, las dimensiones de la celdilla, valores de los ejes en \AA y valores del coseno de los ángulos α, β y γ (positivos o negativos), así como el valor de la longitud de onda usada en \AA .

Las fichas de factores atómicos contienen los valores de f en función del $\text{sen. } \theta$ (no $\text{sen } \theta/\lambda$) con los intervalos de $\text{sen } \theta = 0,02$. Por lo tanto son necesarias 51 entradas (7 fichas) para cada clase de átomo con una longitud de onda determinada. El conjunto de las 7 fichas debe estar en orden decreciente de magnitud de los valores de f (o lo que es igual, orden creciente de $\text{sen } \theta$). Como en la literatura sólo se encuentran los valores de f en función de $\text{sen } \theta/\lambda$ se debe utilizar un programa aparte para la preparación de estas tablas, para los diversos áto

mos y longitudes de onda de las radiaciones que pueden utilizarse.

El programa admite un número máximo de seis clases diferentes de átomos y cada uno de ellos se identificará por un número j (1, 2, 3... 6), según el orden usado en el programa. Es decir, que se necesitarán 7 fichas de factores atómicos para cada uno de los átomos que intervengan en el cálculo, hasta un máximo de seis clases, identificando los átomos con un número que corresponderá con el asignado en la perforación de las fichas de coordenadas en el programa SF-II.

Algunas veces puede ser necesario el uso de las tablas de factores atómicos multiplicadas por un factor, como es en el caso de tener átomos en posición especial o en el caso de átomos en desorden.

La ficha de transferencia es una ficha con todas las columnas perforadas con ceros y signo más sobre cada posición unidad.

Las fichas de datos forman una colección disponiendo de una ficha por cada reflexión. En ella se incluyen los índices de Miller de la reflexión correspondiente y el valor del factor de estructura observado. Además, incluye una per-

foración para distinguir las reflexiones observadas y las no observadas.

En el sistema monoclinico, el índice negativo será el \underline{h} , nunca el \underline{l} . En este sistema se considera el eje \underline{b} , como binario, pero los datos en el caso de ser el eje \underline{a} o \underline{c} , eje binario, pueden calcularse también utilizando una modalidad diferente en el programa SF-II.

Para todas las clases, el número máximo de índices empleado será de ± 99 .

Si se introdujera alguna reflexión que estuviera fuera de la esfera de reflexión, tomará un valor cero para $\sin \theta$ y no será calculada en SF-II.

La colección de fichas de datos, será necesario prepararla o bien, si se han llevado a cabo los programas de escalado para obtención de datos tridimensionales, se tomará la salida de PKF-9.

El programa dispone de una serie de instrucciones con salida a la consola explicando el porqué de la parada y dando las instrucciones a seguir, lo que facilita extraordinariamente la realización del cálculo.

Los datos de salida de este programa estarán en

fichas que serán usadas como entrada del programa SF-II.

SF-II.- Este programa lee las fichas de coordenadas y factor de temperatura isotrópico con o sin relación de simetría calculando, con los datos de salida de SF-I, los factores de estructura. Los resultados se perforan en fichas y al mismo tiempo se imprimen en la impresora.

Los factores de estructura en los sistemas monoclinico y ortorrómbico se calculan de forma simplificada, pudiendo elegirse libremente los ejes y el origen, ya que la expresión para este cálculo debe ser especificada en las fichas de control.

Los factores de estructura en los sistemas tetragonal, hexagonal o cúbico, pueden calcularse mediante el esquema de generación de coordenadas suministrado, en una de las tres clases de más baja simetría, con generación de coordenadas y con todas las coordenadas relacionadas por simetría, generadas previamente.

Para el cálculo de la parte geométrica de los factores de estructura, el programa utiliza una de las formas siguientes:

$$\frac{A}{B} = M \sum_i \frac{\cos}{\sin} 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) f_j e^{-B_1(\sin \theta/\lambda)^2}$$

$$\frac{A}{B} = M \sum_i \pm \frac{\cos}{\sin} 2\pi(hx_i + lz_i) \frac{\cos}{\sin} 2\pi ky_i f_j e^{-B_1(\sin \theta/\lambda)^2}$$

$$\frac{A}{B} = M \sum_i \pm \frac{\cos}{\sin} 2\pi hx_i \frac{\cos}{\sin} 2\pi ky_i \frac{\cos}{\sin} 2\pi lz_i f_j e^{-B_1(\sin \theta/\lambda)^2}$$

donde B_1 es el factor isotrópico de temperatura para el átomo i , M , es un factor común, entero y positivo y j , la clase de átomo.

Normalmente, la primera expresión es utilizada para la clase triclinica, la segunda, para la monoclinica y la última para la ortorrómbica. Sin embargo, es posible utilizar estas fórmulas indistintamente, por ejemplo en un grupo espacial monoclinico, puede calcularse con la última expresión.

Además de las fichas de coordenadas, se necesitan dos fichas de control para especificar el cálculo. El orden de las fichas es:

Programa

Ficha de control nº 1

Ficha de control nº 2
Fichas de coordenadas
Ficha de transferencia
Fichas de datos (salida de SF-I)

En el caso de utilizarse con generación de simetría, serán necesarias además, las fichas de simetría y una ficha de transferencia.

La ficha de control nº 1, que contiene las características generales por las que se ha de desarrollar el cálculo, debe especificar:

- el número total de átomos incluidos en el cálculo o fichas de coordenadas usadas, sin incluir las relacionadas por simetría,
- número de posiciones relacionadas por simetría,
- indicación de si han de generarse coordenadas por relaciones de simetría,
- indicación de si el cálculo es parcial o completo. Este especifica si el cálculo será hecho nuevo enteramente con las coordenadas dadas, o si el resultado de este cálculo será añadido o sustraído de los valores A y B, previamente calculados y existentes en las fichas utilizadas como datos. Usando este método de cambiar algunos

átomos, en una estructura con muchos átomos se pueden calcular los factores de estructura más rápidamente que calculando nuevamente todos los átomos. También debe emplearse esta modalidad de cálculo en el caso de tener más átomos que la capacidad del programa, haciendo el cálculo en dos o más veces. Cuando se usa el cálculo parcial, la salida de SF-II será utilizada como entrada en SF-II de la segunda parte del cálculo.

- Selección de la expresión del factor de estructura geométrico, indicando la forma triclínica, monoclinica u ortorrómbica:

$$\begin{matrix} \cos \\ \text{sen} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2 \pi (hx + ky + lz) \end{matrix} \right.$$

$$\begin{matrix} \cos \\ \text{sen} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2 \pi (hx + lz) \end{matrix} \right. \quad \begin{matrix} \cos \\ \text{sen} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2 \pi ky \end{matrix} \right.$$

$$\begin{matrix} \cos \\ \text{sen} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2 \pi hx \end{matrix} \right. \quad \begin{matrix} \cos \\ \text{sen} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2 \pi ky \end{matrix} \right. \quad \begin{matrix} \cos \\ \text{sen} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2 \pi lz \end{matrix} \right.$$

en las primera y última habrá expresiones de hasta cuatro términos sumados para las partes A y B respectivamente. Las funciones trigonométricas y sus signos, serán especificados en la ficha de control número dos.

- El test de índices. Los términos de las funciones trigonométricas, son seleccionados de acuerdo al test de índices (si los hay) y dichas columnas especifican cuántos test son necesarios (dos, uno o ninguno) y qué índices serán ensayados. Los resultados de estos test par o impar, corresponden a las palabras de la ficha de control número dos.

- El factor de escala para que sean multiplicados los factores de estructura observados. Si esta palabra es perforada con ceros, el factor será tomado como la unidad. Los F obs. de las fichas de entrada se multiplicarán por el factor introducido y los resultados se perforarán en las fichas de salida.

- Y por último, longitud de onda usada en unidades \AA .

La ficha de control número 2 especifica la expresión geométrica que debe utilizarse. Las expresiones geométricas usadas son aquellas obtenidas o separadas para diferentes combinaciones de índices (16). La combinación trigonométrica que debe ser usada depende del resultado del test de índices, por consiguiente es necesario especificar, la combinación trigonométrica, el signo y el

test de índices (que produce la combinación trigonométrica y el signo correspondiente). El signo y la expresión trigonométrica que será usada en el factor de estructura se especificará mediante dos columnas en cada palabra ocupando un máximo de ocho columnas de cada palabra. La primera columna indica el signo (1 o 2, según sea más o menos) y la segunda, la combinación trigonométrica según un sencillo código; cuando no hay término correspondiente para calcular, se perforarán con ceros estas columnas. El resultado del test de índices viene expresado por el lugar que ocupan las columnas perforadas. Si entran en juego dos test de índices existirán cuatro posibilidades (los dos test par, los dos impar, uno par y otro impar y viceversa). Como por cada resultado del test son necesarias dos palabras para incluir las partes A y B de la expresión, en total son necesarias ocho palabras.

Cuando se desea llevar a cabo generación de simetría, habiéndose especificado en la ficha de control número 1, se requieren además las llamadas fichas de simetría. El máximo número de simetría para ser especificado en este programa es 24. Pueden perforarse hasta ocho simetrías por ficha, pudiendo usarse dos o tres fichas. En cada palabra son usadas tres columnas para especificar la relación de

simetría de las coordenadas x , y , z , la primera de las cuales especifica la translación, la segunda el signo y la tercera la coordenada x , y ó z . Por lo tanto, son nueve columnas por palabra y la primera columna que se perfora siempre cero. La translación se expresa en fracciones de la celdilla unidad, siguiendo un código sencillo; por ejemplo, el dígito 2 expresa una translación de $1/4$. El signo positivo o negativo se expresa por los dígitos cero y uno. Por último, la simetría (x , y , z , $x+y$, $x-y$) se expresa con los dígitos cero a cuatro. Cuando el programa genera una nueva coordenada, el programa comprueba este valor con el correspondiente de la coordenada previamente generada. Si ésta es idéntica a una de ellas, como en el caso de posición especial, esta coordenada será descartada y no almacenada.

Las fichas de coordenadas, una por cada átomo, contienen los valores de las coordenadas x , y , z en fracciones de la celdilla unidad, incluyendo cada coordenada en una palabra de la ficha, con los signos correspondientes sobre las posiciones unidad. También incluye el valor del factor isotrópico B de temperatura y la designación de la clase de átomo j . El número j está determinado por el orden de colocación de los factores atómicos en el pro-

grama SF-I. En el caso de átomos en posición especial o átomos en desorden, es posible asignar a los distintos átomos un factor de peso relativo. Por último, el signo de la última palabra de las fichas de coordenadas es usado en conjunción con los cálculos parciales (reseñado en la ficha de control número 1) para especificar si la contribución de este átomo será añadida o sustraída de la suma de las otras contribuciones.

La salida de este programa es doble, una en fichas y otra por la impresora. Las fichas obtenidas contienen toda la información existente en las fichas de salida del programa SF-I y además los valores de A, B y F (calculados); estas fichas serán usadas como entrada para el programa de Fourier y otros, y también para éste mismo en el caso de cálculo parcial.

En cuanto a la salida por la impresora, ésta imprime en primer lugar, el contenido de las fichas de control y fichas de coordenadas. Después imprime los factores de estructura, observados y calculados, utilizando una línea por reflexión e indicando el valor del seno θ correspondiente. Las reflexiones no observadas se distinguen de las observadas mediante un asterisco. Es posible suprimir esta parte impresa del programa con lo que la duración del

mismo será mucho menor.

Por último, aparecen impresos, tanto para el conjunto de reflexiones observadas como para el conjunto de reflexiones observadas y no observadas, el factor de escala $f = \frac{\sum f_{\text{calc.}}}{\sum f_{\text{obs.}}}$, los acuerdos parciales y totales. Los acuerdos parciales, son los correspondientes a las reflexiones con un $\sin \theta$ según cinco intervalos.

El programa tiene una serie de limitaciones: en cuanto a índices, el máximo valor de h , k o l es ± 99 ; en cuanto al número de átomos, éste es de 623 átomos independientes para cada clase de simetría, sin tener en cuenta que sean generadas o no. En el caso de tener un número mayor de átomos, siempre cabe la posibilidad de pasar el programa dos veces haciéndolo en la forma de cálculo parcial; por último, en cuanto al número de relaciones de simetría, el máximo para ser especificado en este programa es 24.

Además de estas dos series de programas descritos, se han utilizado otros varios, como son: el de síntesis de Fourier (ó de Patterson ó de diferencias), el de

síntesis diferencial isotrópica y anisotrópica, factores de estructura anisotrópicos, distancias y ángulos intramoleculares, distancias intra e intermoleculares y plano de la molécula.

IV.- R E S U L T A D O S

IV-1). Exposición general de las aproximaciones y síntesis efectuadas hasta la resolución de la estructura.-

Como hemos dicho anteriormente por las facilidades de cálculo existentes, la resolución de esta estructura molecular y cristalina se comenzó por el estudio de proyecciones bidimensionales. En esta primera parte del trabajo, se logró la resolución de la proyección (h0l). Posteriormente aumentaron extraordinariamente nuestras posibilidades de cálculo por lo que se obtuvieron datos tridimensionales lográndose de esta forma la determinación total de la estructura.

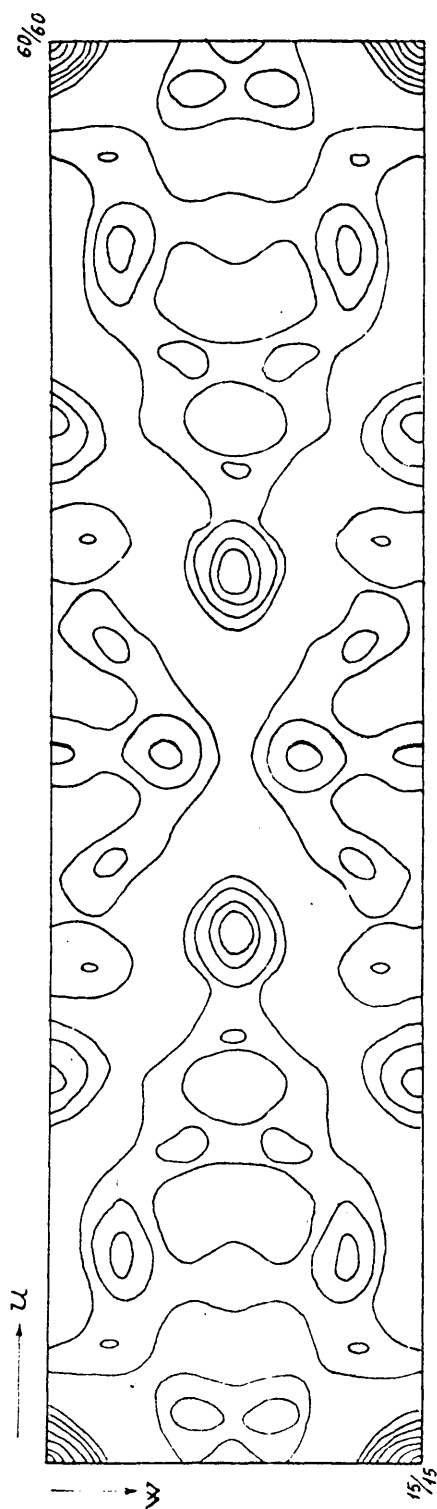
Gracias a este planteamiento tridimensional, se logró la resolución de la estructura, ya que la probabilidad de obtener la determinación de la misma por proyecciones era muy pequeña por la gran superposición existen-

te en dos de ellas. Por otra parte, el hecho de haber comenzado el trabajo en bidimensional, nos fué extraordinariamente útil, ya que simplifiqué en gran parte la interpretación de los cálculos tridimensionales.

Proyección de (h0l).- Dadas las dimensiones de la celdilla unidad, se decidió comenzar el estudio de la estructura por la proyección (h0l). Se realizó una síntesis de Patterson, repitiéndose posteriormente con los coeficientes de la función de Patterson modificados. De la interpretación de este Patterson agudizado (IV-2), se obtuvieron unas coordenadas x , y con las que, calculados los factores de estructura para 125 reflexiones se consiguió un acuerdo $R = 0,21$.

Proyección (hk0).- Logrado este acuerdo, se abandonó provisionalmente el refinamiento de la proyección (h0l) para comenzar el estudio de la proyección (hk0). El conocimiento de las coordenadas y de todos los átomos presentó serias dificultades, siendo preciso el planteamiento de la cuestión por varios procedimientos diferentes hasta lograr su resolución.

En primer lugar, se realizó una síntesis de Patterson agudizado (fig. 5) cuya interpretación resul

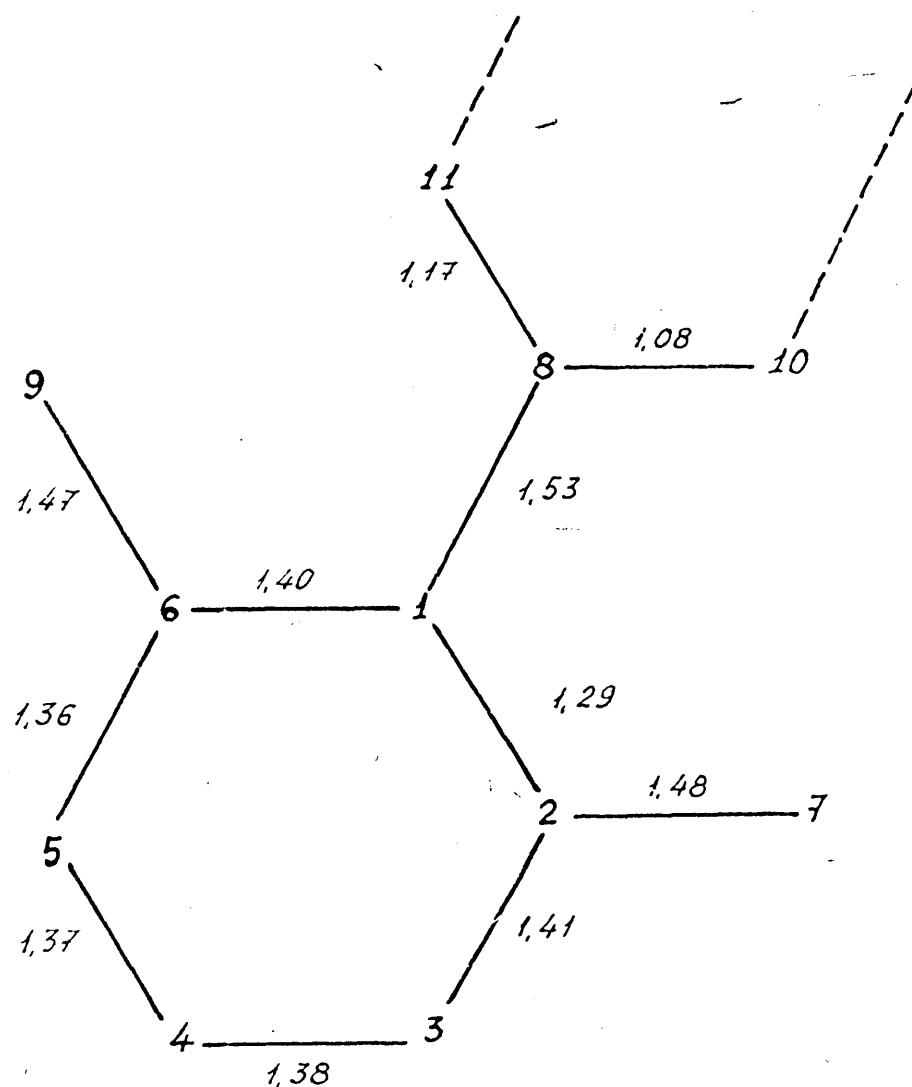


-Fig. 5 - Proyección $(hk0)$ - Síntesis de Patterson agudizado.

tó sumamente imprecisa. Tampoco pudieron obtenerse coordenadas del estudio de la función mínima realizada.

En segundo lugar, se pensó en obtener las coordenadas \bar{y} , ó al menos los incrementos $\Delta y = y_1 - y_j$ entre los distintos átomos, partiendo de los resultados obtenidos en la proyección (h0l). En efecto, conociendo las distancias reales entre los átomos, d_{ij} y las distancias entre ellos en proyección d'_{ij} : $\Delta y_{ij} = \sqrt{d_{ij}^2 - d'_{ij}^2}$; este modo de aproximación que ha dado resultado en otras estructuras, falló en la nuestra, ya que resultaba el absurdo de tener que considerar el anillo bencénico como no situado en un plano. Esto es debido indudablemente a la inclinación tan pequeña del plano de la molécula con el plano (0l0) de la proyección (fig. 6), ya que, siendo casi iguales las distancias reales y en proyección, el error relativo resulta muy grande, lo que no sucede cuando la inclinación de la molécula es mayor.

Considerando que la molécula debe estar en un plano muy próximo al plano cristalográfico (0l0) como se deduce por las distancias halladas en la proyección (h0l), se pensó que la coordenada \bar{y} podría obtenerse muy posiblemente mediante una síntesis de Fourier de la proyección (hk0) que podría calcularse con los signos resultantes del

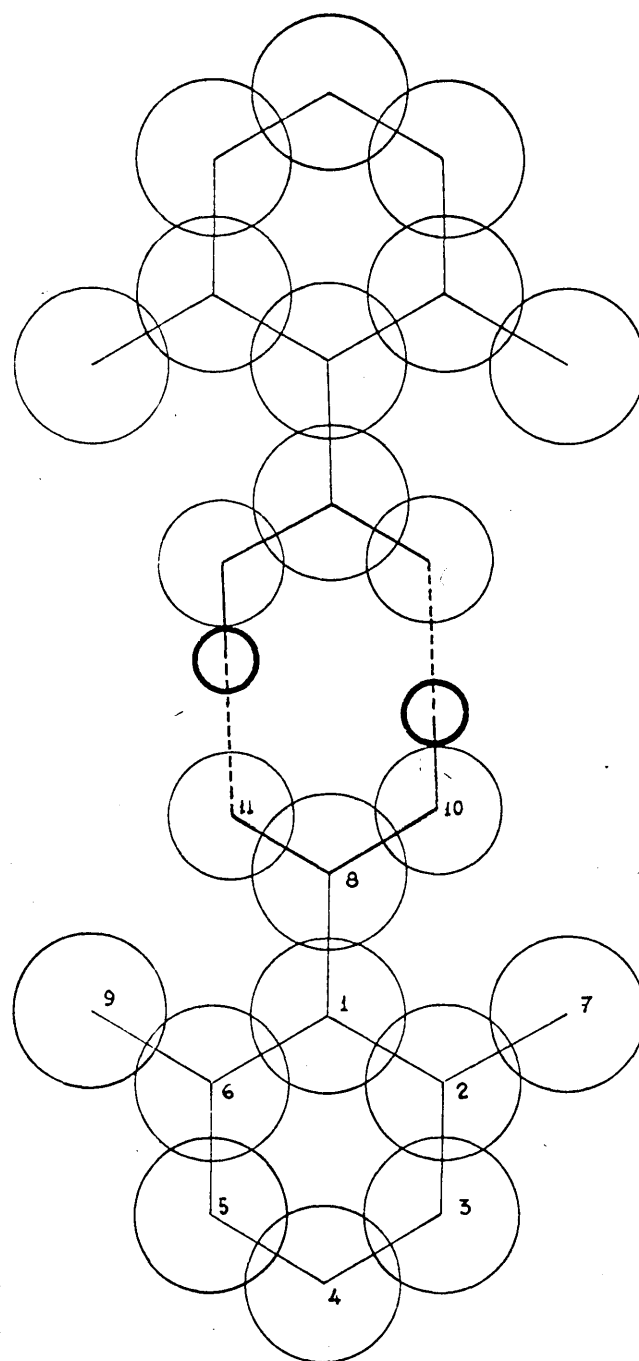


-Fig. 6 - Distancias intramoleculares en la proyección (h0l). - Hipótesis $R = 0,21$.

cálculo de factores de estructura, suponiendo la molécula dispuesta en un plano (010). En efecto, conocemos la coordenada x de todos los átomos y damos a la coordenada y un valor determinado, el mismo para todos los átomos de la molécula.

Hicimos varias hipótesis con valores para la coordenada y comprendidos entre 0, 00 y 0, 15 y con un intervalo de 0, 03.

El ácido 2-6 dimetilbenzoico está formado por dímeros unidos por puentes de hidrógeno (fig. 7), siendo muy probable que el centro del dímero esté situado en un centro de simetría. De ser así, prácticamente todo el dímero estaría situado en un plano. Entonces es posible que utilizando los signos para los factores de estructura, con la hipótesis más probable, la síntesis de Fourier incline la molécula hasta la posición que realmente ocupa en la celda. Se dibujó la curva que representa el acuerdo en función del valor dado a la coordenada y , correspondiendo el mínimo al valor $y = 0,09$, para el que el acuerdo es $R = 0,60$. Como por el efecto de los metilos sobre el grupo carboxilo, los oxígenos deben estar desplazados con respecto a su posición en el ácido benzoico y por lo tanto, probablemente fuera del plano de la molécula, se repitió el cálculo para



-Fig. 7.- Representación del dímero.

el mismo valor de y ($y = 0,09$) sin exigencias, mejorando ligeramente el acuerdo ($R = 0,58$). Se calcularon dos síntesis de Fourier (fig. 8) lográndose un acuerdo $R = 0,38$. Teniendo unos valores aceptables para las coordenadas x de todos los átomos de la molécula (ya que en la proyección $(h0l)$, $R = 0,21$) el valor obtenido para R es muy alto; no obstante, como puede verse en la fig. 25 la superposición existente en esta proyección es muy grande, por lo que resulta difícil refinarla. En vista de ello y por tener muy avanzada la preparación de datos tridimensionales y estar ya en funcionamiento el ordenador I B M 7070 se decidió dejar en este estado la proyección $(hk0)$ para comprobar posteriormente la hipótesis por cálculo tridimensional, refinándola o bien abandonándola.

Cálculos tridimensionales.- Obtenidos los datos de las intensidades tridimensionales, se calcularon los factores de estructura, para 950 reflexiones observadas, en la hipótesis obtenida en la resolución de las dos proyecciones $(h0l)$ y $(hk0)$, es decir:

	x	y	z
G_1	0,4060	0,033	0,2316
G_2	,4545	,060	,3160

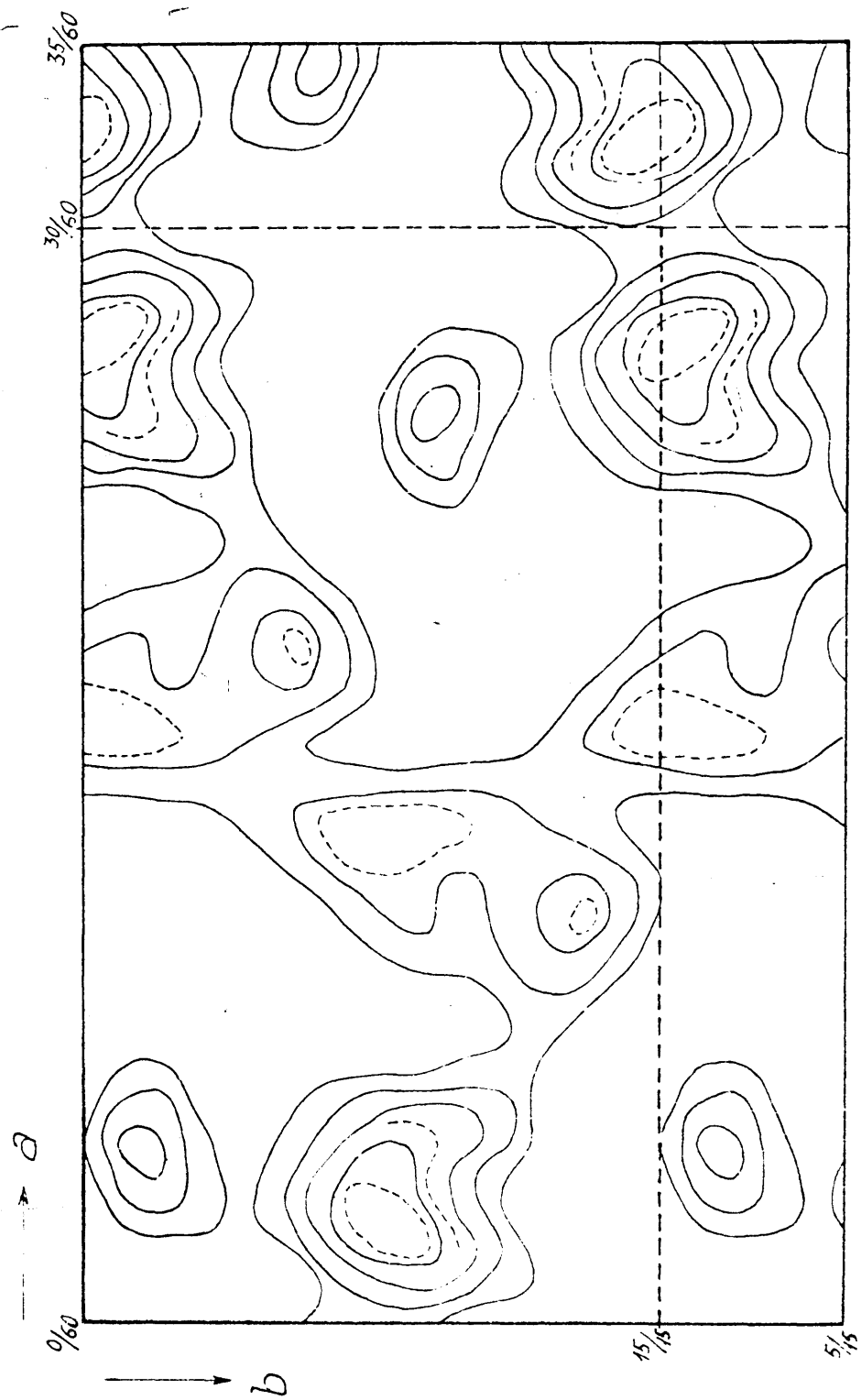


Fig. 8. -- Proyección $(hk0)$. -- Segunda síntesis de Fourier.

c_3	,4160	,227	,4108
c_4	,3240	,327	,4166
c_5	,2776	,287	,3250
c_6	,3143	,140	,2340
c_7	,5508	,950	,3096
c_8	,4468	,850	,1285
c_9	,2600	,120	,1401
c_{10}	,5170	,888	,1235
c_{11}	,4030	,680	,0513

El acuerdo resultante fué de $R = 0,57$. Este valor se consideró muy elevado ya que la hipótesis procedía de las dos proyecciones con acuerdos de 0,21 y 0,38. Por ello se decidió llevar a cabo una síntesis de error mejor que una síntesis de Fourier para disminuir el valor de R . La síntesis de error acusó la necesidad de introducir cambios importantes en la coordenada y . De esta forma, con la interpretación de la síntesis de error y ayudados con el dibujo de las tres proyecciones (y también de las sombras de una representación de la molécula sobre la proyección (h01) se obtuvo la siguiente colección de coordenadas y (conservando las coordenadas x y z)

$$\begin{array}{ll}
 y_1 = -0,167 & y_4 = 0 \\
 y_2 = -0,267 & y_5 = 0,117 \\
 y_3 = -0,187 & y_6 = 0,053
 \end{array}$$

$$y_7 = -0,433$$

$$y_8 = -0,217$$

$$y_9 = 0,200$$

$$y_{10} = -0,233$$

$$y_{11} = -0,067$$

Estas coordenadas mantenían bien las distancias dentro de la molécula y la correspondiente al puente de hidrógeno. Se calcularon los factores de estructura de las reflexiones (h01) y (hk0) (para simplificar el cálculo) no obteniendo un acuerdo satisfactorio, por lo que se abandonó esta hipótesis.

Un nuevo intento de aproximación se llevó a cabo, basado en consideraciones cristalográficas. Cuando una molécula plana se encuentra sobre un plano cristalográfico, las coordenadas de todos sus átomos deben ajustarse a la ecuación:

$$hx_1 + ky_1 + lz_1 = 1$$

donde h, k y l son los índices de la reflexión correspondiente. Si se conocen dos coordenadas, se deducirá fácilmente la tercera. Este método es particularmente interesante cuando existe una reflexión con un valor para el factor de estructura muy destacado sobre los demás. Este caso no es el nuestro, donde son varias las reflexiones con F

elevado. Por lo tanto la molécula debe ocupar una posición intermedia entre aquellos planos cuyo valor F es grande. En nuestra estructura existen tres reflexiones para las cuales el factor de estructura tiene un valor destacado; estas son las $(1,1,1)$ $(1,1,0)$ y $(0,1,2)$. Debiendo ocupar la molécula una posición no definida por estos planos, se dibujaron en proyección $(h0l)$ y $(hk0)$ estas hipótesis y otras dos ocupando una posición intermedia. A continuación damos las coordenadas x , resultantes para todos los átomos (carbono y oxígeno) de la molécula correspondientes a estas cinco hipótesis:

Hipótesis A.- Al aplicar la ecuación $hx + ky + lz = 1$ a la reflexión $(0,1,2)$.

Hipótesis B.- Media entre A y C (cambiando el origen de C).

Hipótesis C.- Al aplicar la ecuación $hx + ky + lz = 1$ a la reflexión $(1,1,1)$.

Hipótesis D.- Media entre C y E.

Hipótesis E.- Al aplicar la ecuación $hx + ky + lz = 1$ a la reflexión $(1,1,0)$.

Hipótesis	A	B	C	D	E
y_1	0,536	0,197	0,362	0,477	0,594
y_2	0,378	0,053	0,229	0,387	0,545
y_3	0,178	-0,073	0,173	0,373	0,583
y_4	0,166	-0,037	0,257	0,467	0,674
y_5	0,350	0,127	0,397	0,563	0,722
y_6	0,532	0,240	0,452	0,567	0,686
y_7	0,380	0,010	0,140	0,293	0,449
y_8	0,742	0,333	0,425	0,487	0,553
y_9	0,720	0,413	0,604	0,680	0,744
y_{10}	0,754	0,307	0,359	0,420	0,482
y_{11}	0,880	0,467	0,546	0,573	0,597

En todas ellas aparece el dímero situado en un centro de simetría, conservándose tanto las distancias correspondientes a los puentes de hidrógeno así como las restantes. Como puede apreciarse en la fig. 9, estas hipótesis cubren en gran parte la posible inclinación que tenga la molécula con respecto al plano (010). Se calcularon los factores de estructura de las reflexiones (hk0) y (0kl), resultando los mejores valores para la hipótesis C y D, por lo que se obtuvieron los valores medios entre sus coordenadas

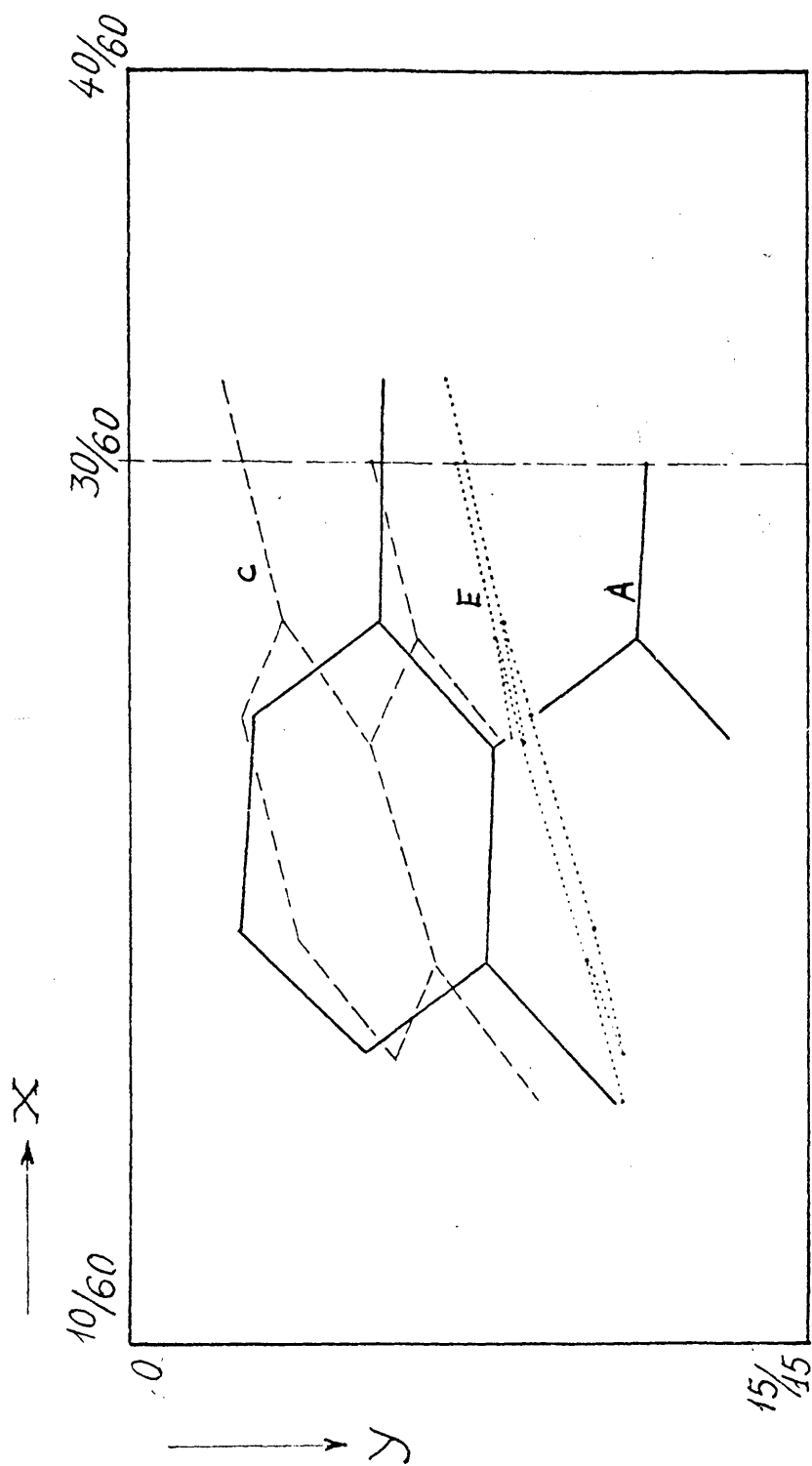


Fig. 9 - Hipótesis A, C, E.

(hipótesis F) y a su vez entre las hipótesis F y D (hipótesis G). Para esta última los acuerdos fueron de 0,59 y 0,57, siendo el factor de escala para ambos aproximadamente el mismo. Con el fin de comenzar los cálculos tridimensionales con los mejores valores posibles, se hicieron dos aproximaciones, por un lado se calcularon dos síntesis de Fourier bidimensionales ($hk0$) y ($0kl$) para refinar en lo posible las coordenadas y , por otro lado se mejoraron las coordenadas de los oxígenos (éstos no deben estar situados en el plano de la molécula); se desplazaron los oxígenos a uno y otro lado del plano medio la distancia necesaria, ajustándonos al resultado de la proyección ($h0l$) (en los dos casos siempre uno a cada lado del plano de la molécula) y a su vez tomando uno y otro oxígeno como hidrógeno, obteniendo, en uno de los dos casos, una disminución sensible en el valor de R (reflexiones ($hk0$) y ($0kl$), (hipótesis G'))

Hipótesis	F	G	G'
y_1	0,420	0,448	0,465
y_2	0,307	0,347	0,347
y_3	0,273	0,323	0,335
y_4	0,363	0,415	0,415

y_5	0,480	0,521	0,521
y_6	0,507	0,537	0,533
y_7	0,217	0,255	0,265
y_8	0,453	0,470	0,470
y_9	0,640	0,660	0,670
y_{10}	0,387	0,403	0,393
y_{11}	0,560	0,566	0,566

Con los signos obtenidos con estas nuevas coordenadas se calculó una síntesis de Fourier tridimensional. Para este cálculo se seleccionaron las reflexiones no tomando más que aquellas con $\sin \theta$ inferior a 0,7 con F calculado superior a 3 y con índice k igual a 0 y 1. Interpolando los valores de la densidad electrónica en la Síntesis de Fourier, se obtuvieron unas coordenadas con las que calculados los factores de estructura se llegó a un acuerdo $R = 0,41$.

Estando en esta situación la resolución de la estructura y pudiendo disponer ahora del programa para el cálculo del Patterson tridimensional agudizado para la I B M 7070, decidimos calcular una síntesis de éstas cuya interpretación nos dió la solución de la estructura (IV-2).

IV-2). Síntesis de Patterson.

1. Introducción.-

Debido a la naturaleza compleja del factor de estructura, por la cual sólo podemos obtener el módulo (a partir del valor de la intensidad), el proceso de la determinación de estructuras cristalinas no puede llevarse a cabo, en general, directamente por la falta de conocimiento de las fases de los haces difractados. De no ser así, bastaría aplicar la ecuación que expresa el valor de la densidad electrónica en un punto

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp \{ -2\pi i(hx + ky + lz) \}$$

(deduciendo los valores de los factores de estructura a partir de la observación experimental de las intensidades), siendo el resultado de la suma de las series una representación de la estructura cristalina.

Uno de los métodos más empleados para soslayar el problema de las fases se debe a Patterson (17). El método está basado en la aplicación de los resultados de la teoría de las series de Fourier. En lugar de los factores de estructura, Patterson hizo uso de los cuadrados de los

módulos como coeficientes de Fourier; estos valores se relacionan directamente con las intensidades observadas y por lo tanto pueden medirse. La importancia de la síntesis de Patterson es que ella da información, no sobre las posiciones atómicas, pero sí sobre las distancias interatómicas. Teóricamente, las posiciones atómicas pueden deducirse si se tiene un conocimiento completo de los vectores interatómicos; de todas formas, la interpretación de una síntesis de Patterson suele ser una tarea bastante difícil, no existiendo un método general de resolución de la misma.

Es fundamental en la interpretación de la síntesis de Patterson, el reconocimiento de máximos individuales (cuya altura viene dada por la expresión:

Altura de un pico de Patterson $i j \simeq \frac{Z_i \cdot Z_j}{\sum Z^2} \times \text{Altura máxima en origen}$). Sin embargo, en estructuras algo complejas la probabilidad de reconocer máximos individuales es muy pequeña, ya que la densidad de máximos en la función de Patterson es N^2/V que aumenta directamente con el número de átomos (puesto que el volumen de la celdilla unidad es muy aproximadamente proporcional al número de átomos que ella contiene).

La expresión de las series F^2 en tres dimensiones es:

$$P_{(UVW)} = \frac{1}{V} \sum \sum \sum_{-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 [\exp 2\pi i (hU + kV + lW)]$$

Separando los coeficientes hkl y $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, resulta

$$P_{(UVW)} = \frac{1}{2V} \sum \sum \sum_{-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 [\exp \{-2\pi i (hU + kV + lW)\} + \exp \{2\pi i (hU + kV + lW)\}]$$

ya que

$$|F(\bar{h} \bar{k} \bar{l})| = |F(h k l)|$$

y por consiguiente

$$P_{(UVW)} = \frac{1}{V} \sum \sum \sum_{-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi (hU + kV + lW)$$

Esta expresión, que es real para todos los valores de U, V y W, es la expresión usual de la suma de Patterson.

2). Función de agudizado.-

Hemos visto que la probabilidad de interpretar

con éxito una función de Patterson aumenta considerablemente con el número de máximos individuales resueltos.

,Existen varias funciones que se han utilizado frecuentemente en la determinación de estructuras cristalinas con el fin de agudizar la función de Patterson. Cuando un cristal se compone de átomos con simetría esférica, los valores de $|F|^2$ pueden ser multiplicados por una determinada función $M(S)$ y la función de Patterson seguirá consistiendo en máximos con simetría esférica centrados en los extremos de los vectores. Lógicamente, la modificación que se pretende introducir en la síntesis de Patterson, debe ser tal que haga el centro del máximo P_{ij} tan agudo como sea posible, pero sin introducir máximos y mínimos subsidiarios que borren o distorsionen los máximos vecinos.

Entre las funciones propuestas en la literatura figuran las siguientes (18):

- a) $M(S) = 1/f_0^2$ (Patterson), (17)
- b) $M(S) = 1/f_0^2 \exp \left[\left(-\frac{\pi^2}{p} + 1/2 B \right) S^2 \right]$ (Lipson), (19)
- c) $M(S) = 1/f_0^2 S^2 \exp \left[\left(-\frac{\pi^2}{p} + 1/2 B \right) S^2 \right]$ (Lipson)

$$d) \quad M(S) = 1/f_0^2 S^4 \exp \left[\left(-\frac{\pi^2}{p} + 1/2 B \right) S^2 \right]$$

$$e) \quad M(S) = \exp (-a S^2) \quad (\text{Wasser, Schoemaker}), (20)$$

$$f) \quad M(S) = c S^2 \exp (-a S^2), \quad (\text{Wasser})$$

$$g) \quad M(S) = c S^4 \exp (-a S^2), \quad (\text{Wasser})$$

siendo

$$S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

B = factor de temperatura

a, c y p parámetros

$$f_0 = \frac{\sum f_i / Z_i}{N} = \text{es el factor atómico unitario}$$

f_1 = factor atómico del átomo i

Z_1 = número atómico

N = número de átomos

Todas estas funciones introducen máximos y mínimos subsidiarios (que hay que procurar que sean lo más débiles posible, para disminuir su influencia sobre otros máximos) debido por una parte a la forma misma de la función de agudizado y por otra parte al efecto de terminación de series (que tiene lugar cuando la función de agudizado no es substancialmente cero fuera de la zona de los datos observados).

En relación con estos dos motivos, estas funciones se comportan de modo diferente, siendo conveniente un análisis de las mismas para elegir en cada caso la función más adecuada.

Correspondiendo con los coeficientes modificados existen los factores atómicos modificados

$$f_{M1} = \sqrt{M(S)} \times f_1 \quad y \quad \hat{f}_{M1} = \sqrt{M(S)} \times \hat{f}_1$$

siendo \hat{f}_1 y \hat{f}_{M1} el factor atómico del átomo 1 y el mismo modificado, con un factor de temperatura:

$$\hat{f}_1 = f_1 \exp(-1/4 B S^2)$$

El producto de los factores atómicos modificados de los átomos i y j, sería para la función de agudizado $M(S)$, b:

$$\begin{aligned} \hat{f}_{M1} \hat{f}_{Mj} &= \frac{\hat{f}_1 \hat{f}_j}{f^2} \exp \left[\left(-\frac{\pi^2}{p} + \frac{1}{2} B \right) S^2 \right] = \\ &= \frac{\hat{f}_1 \hat{f}_j}{\left(\sum \hat{f}_i \right)^2} \left(\sum z_i \right)^2 \exp \left[-\frac{\pi^2}{p} S^2 \right] \end{aligned}$$

y suponiendo

$$z_1 z_j = \frac{\hat{f}_1 \hat{f}_j}{\left(\sum \hat{f}_i \right)^2} \left(\sum z_i \right)^2$$

$$\hat{f}_{M1} \hat{f}_{Mj} \simeq S_1 Z_j \exp \left[-\frac{\pi^2}{p} S^2 \right]$$

Por lo tanto la forma del máximo de Patterson es la transformada de Fourier de $\hat{f}_{M1} \hat{f}_{Mj}$. Si este producto se hace en los límites de observación S_0 , entonces puede integrarse de 0 a ∞

$$\begin{aligned} P_{M1j} &= \frac{2}{r} \int_0^\infty S \exp \left(-\frac{\pi^2}{p} S^2 \right) Z_1 Z_j \sin 2\pi S r \, dS = \\ &= \left(\frac{p}{\pi} \right)^{3/2} \exp (-p r^2) Z_1 Z_j \end{aligned}$$

que nos dará los máximos y mínimos de esta función calculando la primera derivada:

$$\frac{\partial P_{M1j}}{\partial r} = 0 = -2 p r \left(\frac{p}{\pi} \right)^{3/2} \exp (-p r^2) Z_1 Z_j$$

Las soluciones de esta ecuación son $r = 0$ (máximo principal P_{1j} y $r = \infty$ (mínimo), no dando lugar por consiguiente a mínimo subsidiario.

Si $\hat{f}_{M1} \hat{f}_{Mj}$ tiene un valor apreciable para $S = S_0$, es decir, cuando el efecto de terminación de series es sustancial, entonces la transformada de Fourier se solapará con $\frac{\sin S_0 r}{S_0 r}$. En este caso puede aplicarse la ecuación:

$$P_{Mij} = \frac{p}{\pi a} \sum_{-H}^{+H} [\hat{f}_{Mi} \hat{f}_{Mj}(h00) - \hat{f}_{Mi} \hat{f}_{Mj}(H00)] \cos 2 \pi h x$$

(siendo H el valor máximo de h en la esfera límite), para estudiar el máximo de Patterson, calculando secciones a través del mismo. Esta ecuación es una aproximación de la ecuación que representa la forma de un máximo simple de Patterson

$$P_{ij}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l f_i(hkl) f_j(hkl) \cos 2 \pi (hx + ky + lz)$$

Existen tablas (H. Lipson, 1953), calculadas con la forma reducida y que muestran los valores de las secciones para los máximos de Patterson para diversos valores de p.

Con respecto a la función de agudizado o, cuando ésta es pequeña para S_0 , la forma del máximo es

$$P_{Mij} = \frac{2}{r} \int_0^\infty S^3 \exp \left(- \frac{\pi^2}{p} S^2 \right) z_i z_j \sin 2 \pi S r d S$$

que integrada (sirviéndose de varias reducciones) sería:

$$P_{Mij} = z_i z_j \left(\frac{p^5}{\pi^7} \right)^{3/2} (3/2 - p r^2) \exp (- p r^2)$$

Igualando a cero la primera derivada encontraremos el pri-

mer mínimo:

$$\frac{\partial P_{Mij}}{\partial r} = z_i z_j \left(\frac{p^5}{\pi^2} \right)^{3/2} \left[-5pr \exp(-pr^2) + 2p^2 r^3 \exp(-pr^2) \right] = 0$$

Eliminando de esta ecuación r , ya que $r = 0$ es el máximo principal y $\exp(-pr^2)$ (por ser tangente a $r = \infty$), se deduce $r^2 = \frac{5}{2p}$ que determina el lugar del primer (y en este caso el único) mínimo. Cuando el efecto de terminación de series debe tenerse en cuenta, este mínimo llega a valer más del 8 % de la altura del máximo principal, la posición de este mínimo y por lo tanto la anchura media del máximo de Patterson es una función del parámetro p . Cuanto mayor sea p , menor es la anchura media y más acusado será el efecto de terminación de series.

Para las funciones e , f y g , ya no es posible expresar el producto $\hat{f}_{Mi} \hat{f}_{Mj}$ como una exponencial simple. Es decir, que para estas funciones, no es posible calcular la forma del máximo, tan correctamente como para las funciones b , c y d .

Para la función g

$$\hat{f}_{Mi} \hat{f}_{Mj} = c s^4 f_i f_j \exp(-(a + 1/2 B) s^2)$$

siendo posible aproximar $f_i f_j$ por una exponencial, o más

exactamente como una suma de dos exponenciales

$$f_1 f_j = A \exp(-a s^2) + B \exp(-b s^2)$$

Calculando la integración de la transformada de Fourier se deduce que el máximo de Patterson resultante tiene un mínimo que es del orden del 10 % de la altura del máximo principal. Per lo tanto parece probable que es ta última función interfiera en los máximos vecinos.

Hemos visto en esta discusión la importancia de los máximos y mínimos subsidiarios de las distintas funciones de agudizado, debidos a la forma misma de la función, veamos ahora la importancia del efecto de terminación de series en las mismas.

Una de las razones del efecto de terminación de series es la importancia del producto $\hat{f}_{M1} \hat{f}_{Mj}$ a S_0 , y por elle, es necesario, para una función de agudizado determinada, imponer un límite inferior al producto $\hat{f}_{M1} \hat{f}_{Mj}$ a S_0 . Esto puede realizarse eligiendo convenientemente el valor de los parámetros. En las funciones b, c y d, se consigue gracias al parámetro p, como puede verse para la función b, en la fórmula

$$\hat{f}_{M1} \hat{f}_{Mj} \simeq z_1 z_j \exp \left[-\frac{\pi^2}{p} s^2 \right]$$

En las funciones e, f y g es necesario asignar un valor al parámetro "a" con el mismo fin, como puede verse para la función g en la fórmula expuesta anteriormente. Para estas últimas funciones, la forma del máximo es una función del factor de temperatura.

Las funciones b, c y d incluyen un ajuste por medio del factor de temperatura, por lo que parecen más convenientes. Un error en la estimación del factor de temperatura, provocará una distorsión mayor en c que en b y todavía superior en d, debido a los factores s^2 y s^4 respectivamente. Por lo mismo es necesario establecer un límite progresivamente inferior para el producto $\hat{f}_{M1} \hat{f}_{Mj} \times$ \times a S_0 para las funciones c y d.

3). Síntesis de Patterson bidimensionales.-

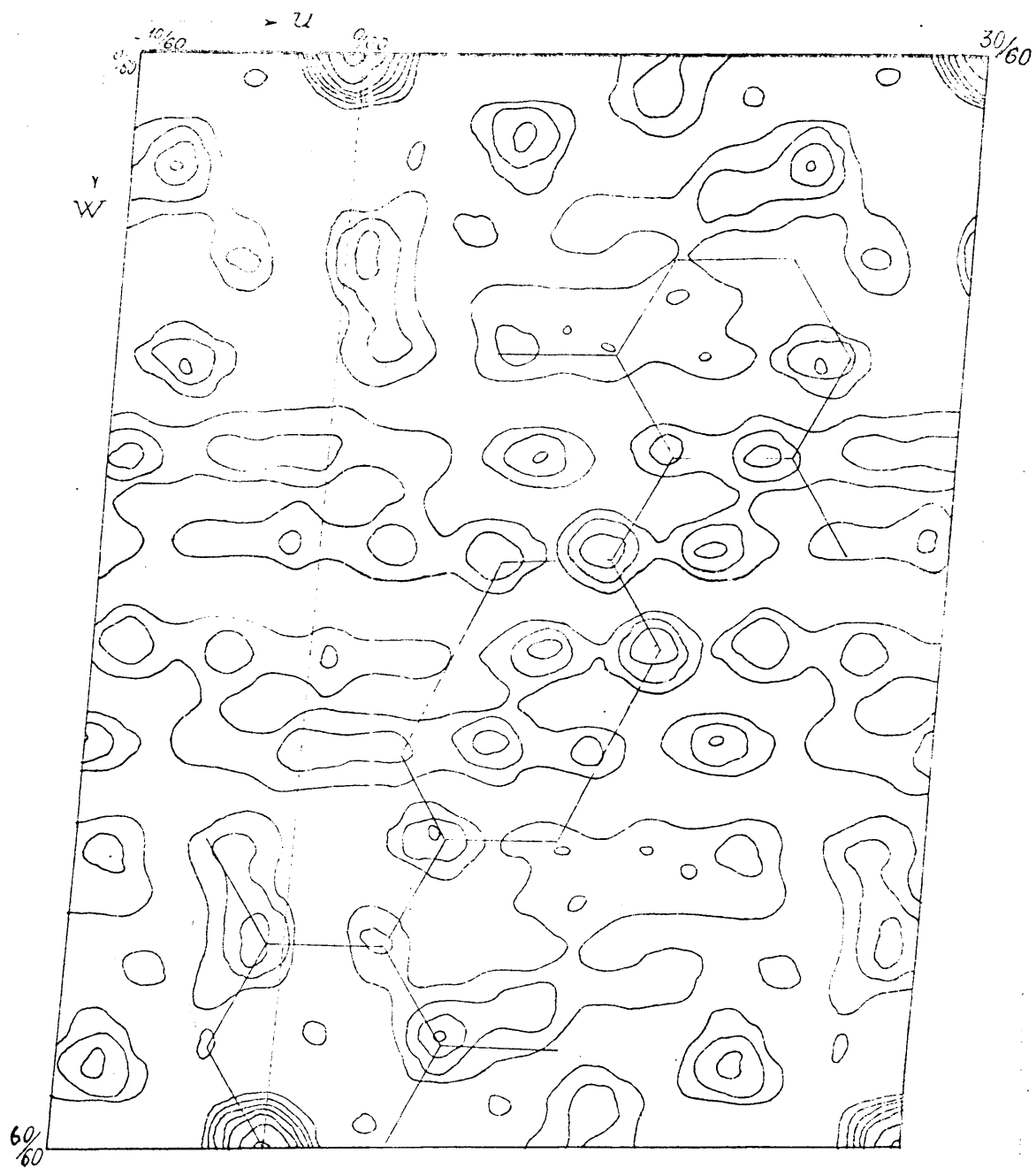
a) Hicimos en primer lugar una síntesis de Patterson de la proyección (h0l). Se calculó con las tiras de Beever y Lipson y la tabuladora I B M 421 (para la segunda suma). Se realizó la síntesis para un valor de u y de w de 0 a 1/2, que constituye la unidad asimétrica, dividiéndose los ejes en sesenta partes.

En la fig. 10 representamos la síntesis de Patterson obtenida (habiendo superpuesto en ella la molécula con las coordenadas de la estructura resuelta).

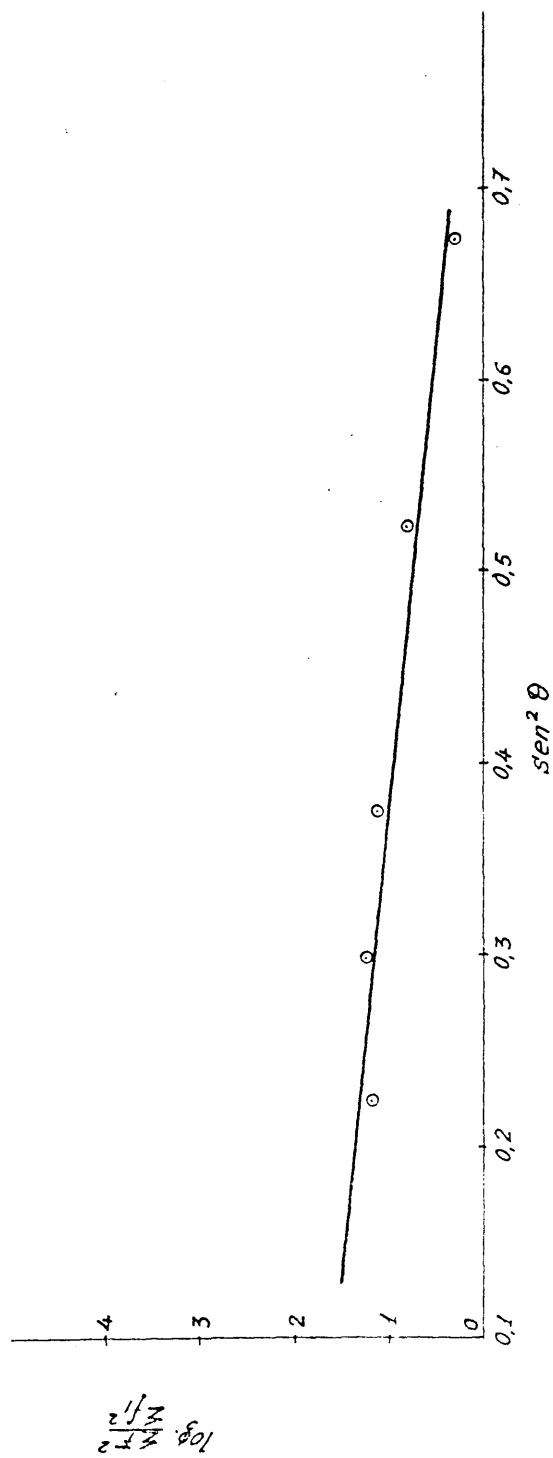
De su observación estimamos que sería muy interesante obtener una mayor resolución del Patterson, ya que, dadas las dimensiones de la celdilla, era muy probable que obtuviéramos con ella la orientación de la molécula.

b) Entre las ecuaciones de modificación posibles (IV-2-2) juzgamos en principio conveniente aplicar una ecuación del tipo d) que daría lugar a un factor de agudizado importante siempre que tuviéramos cierta seguridad en el valor del factor de temperatura.

Se calculó el factor de temperatura por medio de una representación de Wilson, dividiendo la red recíproca según el $\sin^2 \theta$ en cinco zonas y la primera de ellas en tres subzonas. Los puntos ($\log \sum F^2 / \sum f_1^2$ en función de $\sin^2 \theta$) correspondientes a esta zona dan lugar a la recta de pendiente 1,78 y de donde obtenemos el valor de $B = 2,12 \text{ \AA}^2$. Este valor de B, nos pareció aceptable, por él mismo y por el gráfico ($\log \sum F^2 / \sum f_1^2 / \sin^2 \theta$) (fig.11) donde las desviaciones de los puntos de la recta media son



-Fig. 10.-Proyección $(h0l)$. -Síntesis de Patterson.



-Fig. 11 - Determinación del factor de temperatura. - Representación de Wilson. - Proyección (h01)

despreciables. Por esto, a pesar de que el método de Wilson es poco exacto en la determinación de factores de temperatura, decidimos emplear la función de agudizado d . Esta misma función es utilizada por Wasser y Schomaker (20) y Donohue y Trueblood (21) con buen resultado, en estructuras parecidas a la muestra.

La ecuación tiene la forma:

$$|F|^2_{(h0l)} (1/\lambda_0^2) e^{2B \sin^2 \theta / \lambda^2} (2 \sin \theta / \lambda)^4 e^{- (e \sin \theta / \lambda)^2}$$

siendo $B = 2,1 \text{ \AA}^2$

$e = 4,36$

$$1/\lambda_0^2 = \left[\sum Z_1 / \sum f_1 \right]^2; \sum Z_1 = \text{suma de números atómicos}$$

$$\sum f_1 = \text{suma de factores atómicos para } \sin \theta / \lambda$$

Los factores de agudizado obtenidos ($|F|^2_{(h0l)}$ agudizado / $|F|^2_{(h0l)}$) varían en la proporción de 0,7 (para reflexiones con $\sin \theta / \lambda = 0,115$) a 106 (para reflexiones con $\sin \theta / \lambda = 0,45$).

La síntesis se calculó con las tiras de Beever y Lipsen y calculadora I B M 421, representándose en la fig. 12.

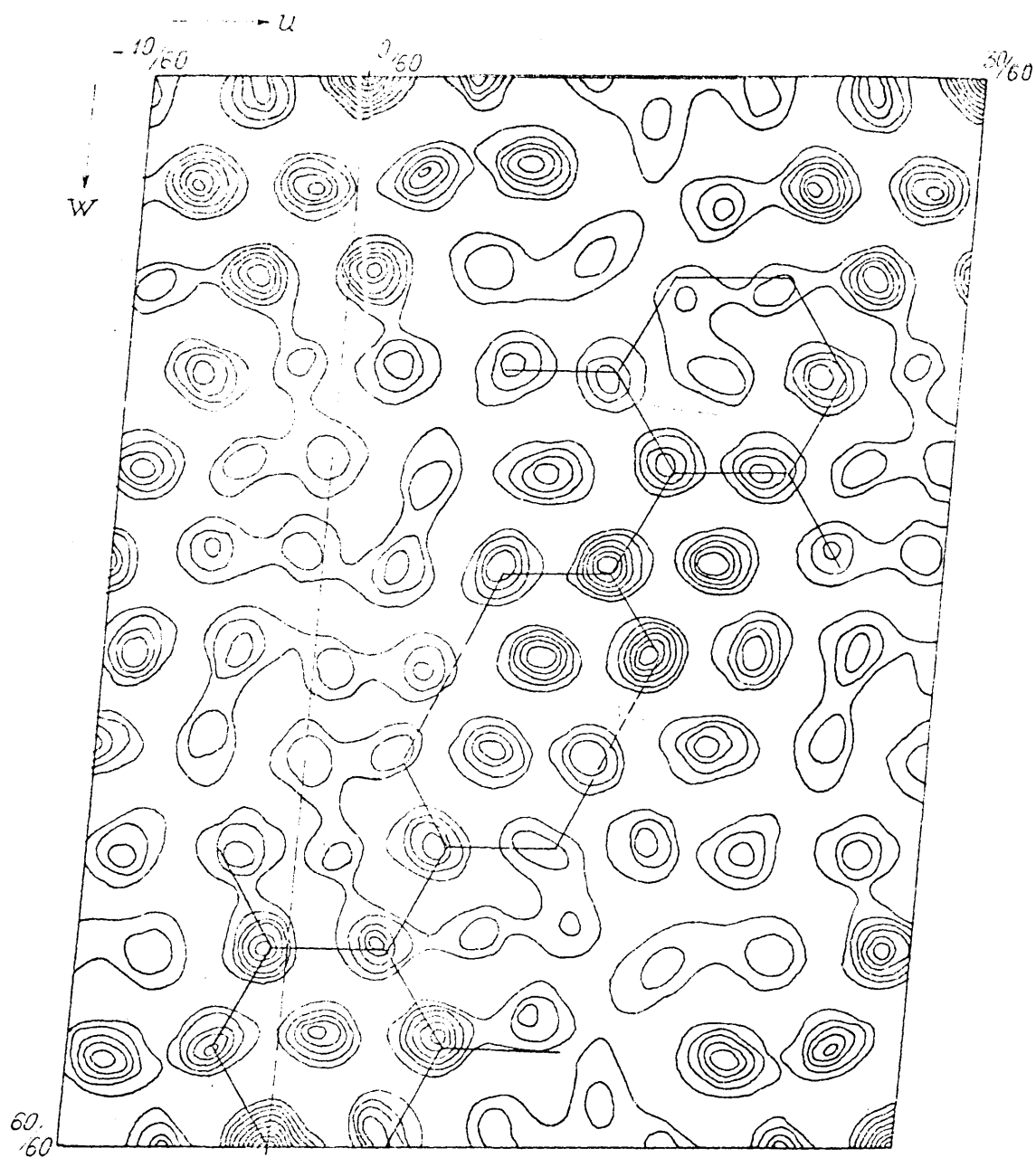


Fig. 12- Proyección $(h0l)$. - Síntesis de Patterson agudizado.

Como era de esperar, la resolución obtenida en el Patterson agudizado es muy superior a la obtenida en el Patterson sencillo. Se han desdoblado zonas positivas en dos máximos, han aparecido máximos nuevos y sobre todo ha aumentado notablemente la esfericidad de los máximos existentes. En cuanto a la síntesis está compuesta de una serie de máximos circulares formando entre sí diversos hexágonos.

De la interpretación de la síntesis apareció, de una forma prácticamente indiscutible, una orientación, que es la trazada sobre la síntesis (hipótesis A), en la que quedaban interpretados todos los máximos.

El dímero debe estar contenido en un plano, sien-
do las desviaciones de los carbonos al plano de la molé-
cula generalmente inferior a 0,01 Å. Solamente es posible
suponer que se alejan de este plano, los átomos de oxíge-
no si por el efecto de apilamiento, debido a los metilos,
existe un giro del grupo carboxilo.

En la proyección (h0l) de la síntesis de Patter-
son, aparece la molécula como si estuviera al plano de la
misma contenido en una sección $y = ct.$, esto es debido
al valor tan pequeño del eje "b", por lo que la molécula

aparece en la proyección (h01) prácticamente sin deformación con respecto a las distancias reales a pesar de la inclinación que el plano de la misma forme con el eje "B". Todo élle facilitó la interpretación de la síntesis, llegandose a la hipótesis A gracias a un examen cuidadoso pero sencillo de la misma. También hicimos un Patterson sintético que nos afianzó más aún en esta orientación de la molécula.

A parte de esta hipótesis no existía más que otra posible orientación para la molécula (hipótesis B) que en principio no quisimos descartar. En la siguiente tabla damos las coordenadas de las hipótesis A y B, situando en ambos casos el centro del dímero en un centro de simetría.

	Hipótesis A		Hipótesis B	
	x	y	x	y
e ₁	0,402	0,226	0,125	0,228
e ₂	0,456	0,318	,216	,228
e ₃	0,416	0,411	,270	,322
e ₄	0,325	0,411	,230	,413
e ₅	0,273	0,320	,138	,413

e_6	0,310	0,226	,085	,322
e_7	0,555	0,318	,260	,130
e_8	0,443	0,125	,072	,132
e_9	0,256	0,126	,988	,322
e_{10}	0,528	0,125	,108	,042
e_{11}	0,398	0,048	,992	,132

Un pequeño tanteo con las reflexiones pertenecientes a los dos ejes nos descartó la hipótesis B definitivamente, confirmandonos a su vez la A ($R = 54$ y 32% respectivamente).

e) Una vez resuelta la proyección (h01) se decidió calcular una síntesis de Patterson para la proyección (hk0). Se dividió el eje h en quince partes y el g en sesenta partes. Se modificaron los coeficientes de Patterson multiplicándose por la misma función de agudizado que empleamos para la proyección (h01). Se calculó con la I B M -421 (fig. 5).

Para su interpretación se dibujó una función mínima, obteniéndose de la misma unas coordenadas "y" que posteriormente hubo de abandonar. De todas formas su interpretación siempre sería muy dudosa, por el escaso número de términos empleados y por la superposición tan grande existente en la proyección (hk0), como puede verse en esta proyección de la estructura

ra resuelta (fig. 25)

d) Síntesis de Patterson tridimensional.- Se hizo el cálculo con el ordenador I B M 7070.

Se tomaron secciones a lo largo del eje "b" dividiendo dicho eje en veinte partes. Como por la simetría del Patterson, tiene éste un plano de reflexión para "y" = 1/2, se calcularon solamente once secciones. En cada sección se calculó de 0,00 a 0,50, para "v" y de 0,00 a 1,00 para "w".

Se modificaron los coeficientes F^2 con la misma función y parámetros que en las proyecciones, efectuándose este cálculo también en el ordenador. No se quitó el máximo en el origen, ya que en las proyecciones se vio que no afectaba ni siquiera para las distancias más pequeñas.

La interpretación de esta síntesis de Patterson tridimensional se vio facilitada por el conocimiento de las coordenadas "x" y "z". Como una ulterior confirmación de estas coordenadas y como una primera aproximación en la interpretación del mismo, se estudió la equivalencia entre los máximos del Patterson y los correspondientes a las distancias interatómicas.

En la fig. 13 representamos esquemáticamente esta síntesis de Patterson tridimensional con los vectores en los que se basó su estudio e interpretación y que citaremos más adelante.

En el grupo espacial $P2_1/a$, los cuatro puntos equivalentes

A	x	y	z
B	x	\bar{y}	\bar{z}
C	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	\bar{z}
D	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	z

dan lugar a los máximos Harker y no Harker siguientes:

Máximos Harker

	u	v	w
AB	2x	2y	2z
AC	$\frac{1}{2}+2x$	$\frac{1}{2}$	1-2z
AD	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-2y$	0

Máximos no Harker

AA	x_1-x_j	y_1-y_j	z_1-z_j
AB	x_1+x_j	y_1+y_j	z_1+z_j
AC	$x_1+x_j-\frac{1}{2}$	$y_1-y_j+\frac{1}{2}$	z_1+z_j
AD	$x_1-x_j-\frac{1}{2}$	$y_1+y_j-\frac{1}{2}$	z_1-z_j

Todos estos puntos (U, V, W) se encontraron sobre máximos

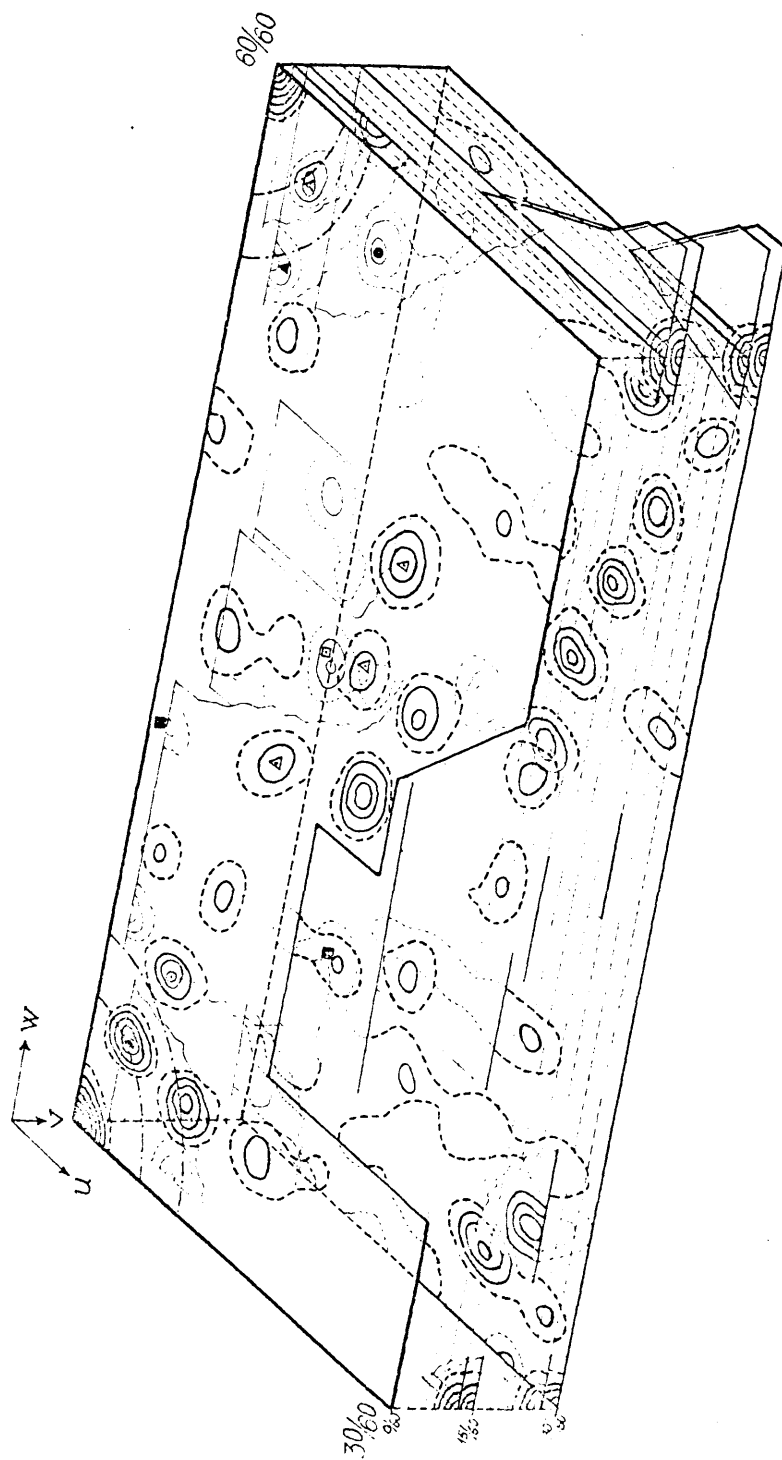


Fig 13 - Representación de la síntesis de Patterson tridimensional con los vectores que sirven de base para su interpretación.

Vectores intramoleculares	0-0	→ ●	Vectores intermoleculares	0-0	→ ○
"	C-C	→ ▲	"	C-C	→ △
"	C-O	→ ■	"	C-O	→ □

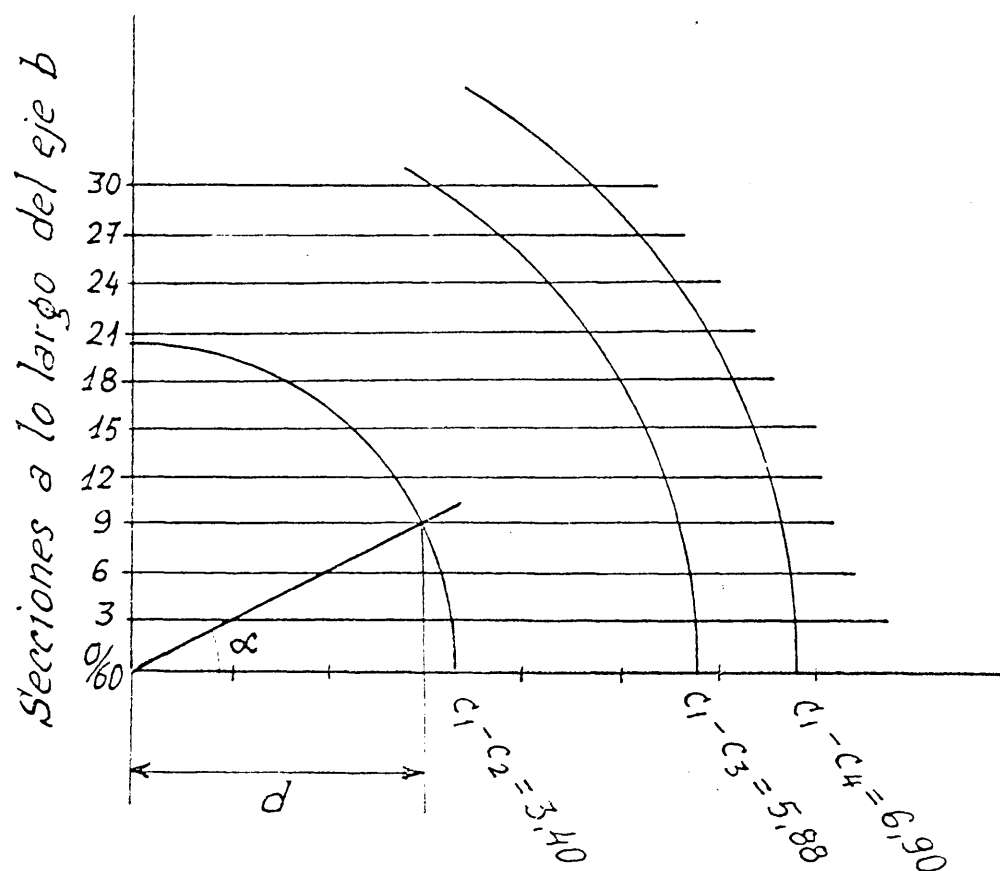
Todos estos puntos (U, W) se encontraron sobre máximos entre las secciones calculadas (V), confirmando, como era de esperar las coordenadas \bar{x} y \bar{y} . También se obtuvo alguna idea sobre la inclinación de la molécula, como por ejemplo, que los carbonos C_4 , C_1 y C_8 se encontraban en un mismo plano y - et. Quedaba más dudoso el giro de la molécula alrededor de este eje, la situación de la molécula y la posición de los oxígenos. Por ésto y para obtener valores más precisos de la coordenada \bar{x} , se procedió a un estudio más detallado de la síntesis.

Para encontrar los valores de las coordenadas de los átomos, como conocemos dos de ellas, podemos proceder por pares de átomos resolviendo sistemas de dos ecuaciones con dos incógnitas. Por ejemplo, observando los máximos no Harker, conoceríamos el valor de la coordenada \bar{y} de los átomos i y j, si conociéramos los incrementos $(y_i - y_j)$ o $(y_i + y_j)$ es decir el máximo no Harker AA con el máximo AB o AD. Como un máximo en la síntesis de Patterson define el módulo, dirección y sentido de un vector que se corresponde con otro vector en la red cristalina que une dos átomos, deberemos relacionar pares de máximos debidos a un par de átomos en la misma y en distintas moléculas de la celdilla unidad.

Existiendo en la molécula anillos bencénicos, pe-

demostramos obtener el valor para el incremento de "y" (o de otra coordenada) con mayor precisión, ya que por ser la molécula plana y ser un polígono regular, los vectores que definen cualquiera de las distancias (aristas del hexágono o cualquiera de las diagonales) estarán en un plano, formando sus extremos una circunferencia. Por lo tanto, podremos representarlos en una proyección estereográfica, tomando entonces el valor para el incremento $y_1 - y_2$ entre las coordenadas de dos átomos, no por pares de átomos con independencia del resto del anillo, sino después de ajustar éste en conjunto.

Se estudiaron en primer lugar, el conjunto de vectores relativos a las distancias entre átomos contiguos y entre átomos alternos, en el anillo bencénico. La esfera correspondiente a una distancia determinada, estará en cada sección del Patterson formando una circunferencia. Para conocer los radios de las circunferencias en las distintas secciones debidos a las distancias en estudio, así como el ángulo correspondiente en la proyección estereográfica, dibujamos en la misma escala en que se dibujó el Patterson ($1 \text{ \AA} = 1''$) el gráfico de la fig. 14, que no es más que un plano que contiene el eje h y en el que aparecen las secciones a lo largo del mismo representadas por rectas y



Distancias C-C en el anillo bencénico (cm.)

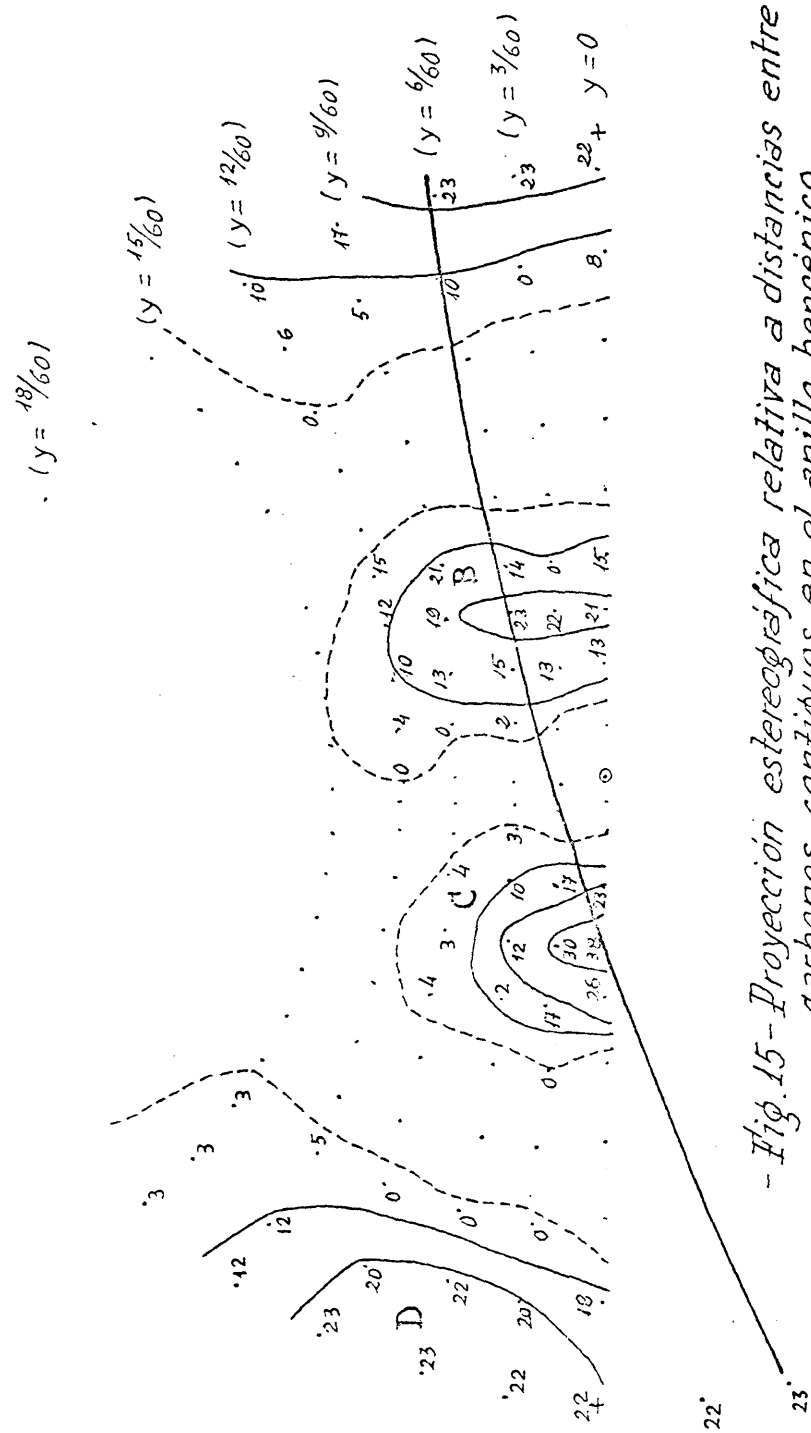
Escala $1 \text{ \AA} = 2,5 \text{ cm.}$

-Fig. 14.- Interpretación de la síntesis de Patterson tridimensional: distancias del anillo bencénico en las distintas secciones calculadas.

las esferas correspondientes a distancias interatómicas determinadas, cuyas intersecciones con el plano forman circunferencias. A continuación exponemos el radio y el ángulo correspondiente para cada sección y distancia ($1 \text{ \AA} = 2,5 \text{ cm}$)

Sección	$C_1 - C_2 = 3,40 \text{ cm}$		$C_1 - C_3 = 5,88 \text{ cm}$	
	radio ²	ángulo	radio ³	ángulo
y = /60	3,40	0	5,88	0
3	3,32	9	5,80	4,5
6	3,20	17	5,70	9
9	3,00	26,5	5,60	14,5
12	2,74	36	5,45	19
15	2,30	46,5	5,25	25
18	1,55	63	5,00	30
21			4,65	36
24			4,25	42,5
27			3,70	49,5
30			3,05	58

Trazadas estas circunferencias (con centros en $x = 0$ y $z = 0$ y $60/60$ para tomar 180°) llevamos los valores que adquiere la función de Patterson a lo largo de ellas a las dos proyecciones estereográficas (fig. 15) para la dis-



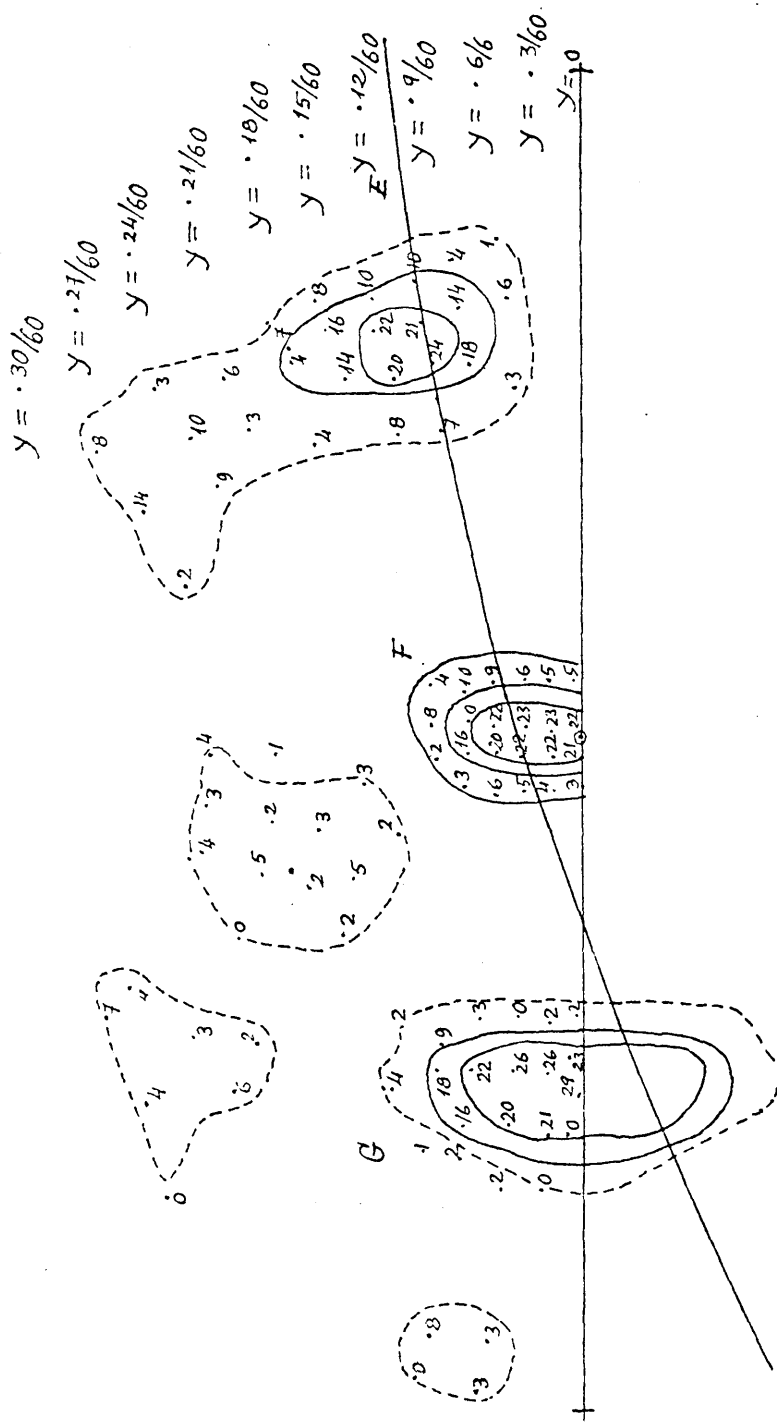
- Fig. 15 - Proyección estereográfica relativa a distancias entre carbonos contiguos en el anillo bencénico.

tancia entre átomos contiguos del anillo y (fig. 16) para átomos alternos. Se han tomado solamente los valores positivos de la función de Patterson.

En la proyección estereográfica debida a átomos contiguos en el anillo bencénico aparecen cuatro máximos:

B,	al	que	corresponden	las	distancias	$C_1 - C_2$	y	$C_4 - C_5$
C	"	"	"	"	"	$C_5 - C_6$	y	$C_2 - C_3$
A y D	"	"	"	"	"	$C_3 - C_4$	y	$C_1 - C_6$

El máximo D, que es simétrico de la porción de máximo que completa A, aparece por simetría en D' (lo mismo que los otros máximos, debido a la simetría del Patterson con planos de reflexión en $y = 0$ e $y = \frac{1}{2}$). Teniendo esto en cuenta hemos trazado sobre una plantilla de Wulf el círculo máximo que más se aproxima a los máximos interpolados en la proyección estereográfica. La intersección de ambos (círculo máximo con los máximos obtenidos con los valores de la síntesis) define la coordenada V de los máximos debidos a distancias entre carbonos contiguos en el anillo bencénico. Los valores encontrados se muestran en la tabla siguiente.



-Fig. 16.- Proyección estereográfica relativa a distancias entre carbonos alternos en el anillo bencénico.

N.H.A.	U	V	W
$C_1 - C_2$	+ 2,9	+ 5	5,1
$C_2 - C_3$	- 2,3	0	+ 5,6
$C_3 - C_4$	- 4,5	+ 6	- 0,4
$C_4 - C_5$	- 2,8	± 5	- 5,5
$C_5 - C_6$	+ 2,2	0	- 5,5
$C_6 - C_1$	- 5,5	± 6	0,1

En la proyección estereográfica correspondiente a la distancia entre átomos alternos, aparecen los máximos E, F y G debidos a las distancias entre carbonos $C_2 - C_6$ y $C_5 - C_3$; $C_1 - C_3$ y $C_6 - C_4$ y $C_2 - C_4$ y $C_1 - C_5$ respectivamente. Se ha trazado también el círculo máximo (después de pasar por simetría con respecto a $y = 0$ el máximo G), encontrando los siguientes valores para la coordenada V de los vectores correspondientes.

N.H.A.	U	V	W
$C_1 - C_5$	- 7,7	± 6	+ 5,6
$C_1 - C_3$	0,6	± 5	+10,7
$C_2 - C_4$	- 7,8	± 6	+ 6,0
$C_2 - C_6$	- 8,4	± 12	- 5,0
$C_3 - C_5$	- 8,3	± 11	- 5,1
$C_4 - C_6$	- 0,6	± 5	-11,0

Una vez hallados valores que suponen diferencias entre coordenadas $y_1 - y_j$ (debidos a máximos no Harker AA), debemos encontrar valores que correspondan a la suma de las coordenadas (entre átomos, que en este caso ya no pertenecerán a la misma molécula). Podemos buscar los máximos no Harker AB o AD. La forma práctica al realizar esta segunda parte en la interpretación del Patterson, ha consistido en llevar sobre un papel transparente las coordenadas conocidas U, W de los máximos no Harker AB y buscar entre las secciones del Patterson, aquellas en que existan máximos coincidentes con los puntos marcados. Para la distancia correspondiente a átomos contiguos, se han identificado los máximos no Harker AB en las secciones $V = 0/60$, $V = 9/60$ y $V = 18/60$ y para las distancias entre átomos alternos en $V = 0/60$, $V = 15/60$ y $V = 30/60$ (fig. 13); como puede verse en estas tablas:

a) Carbonos contiguos.

	U	V	W
$C_1 - C_2$	8,3	9	27,1
$C_2 - C_3$	7,7	18	17,4
$C_3 - C_4$	15,5	9	10,4
$C_4 - C_5$	23,8	0	15,5
$C_5 - C_6$	24,4	9	26,5
$C_6 - C_1$	16,7	0	32,1

b) Carbonos alternos

	U	V	W
$C_1 - C_5$	18,9	0,30	26,6
$C_2 - C_6$	13,8	0,30	27,0
$C_1 - C_3$	10,6	12	21,5
$C_2 - C_4$	13,2	15	16,0
$C_3 - C_5$	18,3	30	15,9
$C_4 - C_6$	21,6	30	21,0

Con los valores V de los máximos no Harker AA y AB, podemos deducir los valores de la coordenada y de los átomos del anillo bencénico. Se establecieron las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \text{a) } y_1 + y_2 &= -9 \\ y_1 - y_2 &= 5 \end{aligned} \quad y_1 = -2 \quad ; \quad y_2 = -7$$

$$\begin{aligned} \text{b) } y_4 + y_5 &= 0 \\ y_4 - y_5 &= -5 \end{aligned} \quad y_4 = -2,5 \quad ; \quad y_5 = 2,5$$

$$\begin{aligned} \text{c) } y_6 + y_1 &= 0 \\ y_6 - y_1 &= 6 \end{aligned} \quad y_6 = 3 \quad ; \quad y_1 = -3$$

$$\begin{aligned} \text{d) } y_3 + y_4 &= -9 \\ y_3 - y_4 &= -6 \end{aligned} \quad y_3 = -7,5 \quad ; \quad y_4 = -1,5$$

Con los valores deducidos de estas relaciones y otras series más como comprobación, se obtuvieron los siguientes valores para la coordenada y de los carbonos del anillo

$$\begin{aligned} y_1 &= -2,5 \\ y_2 &= -8 \\ y_3 &= -8,2 \\ y_4 &= -2 \\ y_5 &= 3,5 \\ y_6 &= 3,75 \end{aligned}$$

Con respecto a los átomos de oxígeno, se identificaron los máximos relativos a las distancias intramoleculares $O_5 - O_{10}$ y $O_3 - O_{11}$ entre las secciones $V = 0/60$ y $V = \pm 3/60$ (fig. 13), obteniendo las relaciones

$$\begin{aligned} y_5 - y_{10} &= \pm 1,5 & y_{10} &= \begin{aligned} &+ 5,0 \\ &\pm 2,0 \end{aligned} \\ y_3 - y_{11} &= \pm 1,5 & y_{11} &= \begin{aligned} &- 9,7 \\ &- 6,7 \end{aligned} \end{aligned}$$

Con la ayuda de otros máximos, para precisar es-

tes valores así como los relativos a los metilos, pudieron obtenerse en definitiva las siguientes coordenadas:

	X	Y	Z
C ₁	0,4060	- 0,0417	0,2316
C ₂	0,4545	- 0,1333	0,3160
C ₃	0,4166	- 0,1367	0,4108
C ₄	0,3263	- 0,0333	0,4166
C ₅	0,2776	0,0583	0,3250
C ₆	0,3143	0,0625	0,2340
C ₇	0,5508	- 0,2333	0,3096
C ₈	0,4468	- 0,0417	0,1285
C ₉	0,2563	0,1625	0,1401
C ₁₀	0,5175	0,0833	0,1235
C ₁₁	0,4030	- 0,1117	0,0513

Obtenido el factor de acuerdo con estas coordenadas y y las x , z determinadas en bidimensional resultó ser de $R = 0,33$ para 958 planos, por lo que finalizamos la interpretación de la síntesis de Patterson, pasando a refinar estas coordenadas mediante síntesis de Fourier.

IV-3). Refinamiento de la estructura.

1. Por síntesis de Fourier.-

Las síntesis de F_o , es decir, calculadas con los valores de los factores de estructura observados, se utilizan ampliamente, tanto en dos como en tres dimensiones, en el refinamiento de coordenadas en la determinación de estructuras. En esencia, consiste en la evaluación de la densidad electrónica en puntos definidos de una red con translaciones, generalmente de $1/60$ de las aristas correspondientes de la celdilla unidad y determinación de los máximos de la densidad electrónica por interpolación gráfica o por cálculo entre los valores de la densidad electrónica de diversos puntos próximos al máximo.

Se realizaron tres síntesis de Fourier tridimensionales en el ordenador I B M 7070 con salida de datos numéricos para una mayor seguridad en la interpolación de los máximos (también pueden obtenerse alfabéticos según un código sencillo).

La primera síntesis de Fourier se calculó con los signos de los factores de estructura obtenidos en la

hipótesis derivada de la interpretación del Patterson tridimensional ($R = 0,33$). Las secciones de este Fourier se calcularon a lo largo del eje b . Para calcular la unidad asimétrica, en este caso una molécula, se hicieron 13 secciones entre $-\frac{21}{60}$ y $+\frac{15}{60}$ con intervalos de $3/60$. De \underline{x} se tomó de $0/60$ a $30/60$ y de \underline{z} de $10/60$ a $40/60$ con el fin de obtener todos los átomos pertenecientes a la misma molécula. Esta síntesis de Fourier se calculó con todas las reflexiones observadas exceptuando aquellas con F , calculado menor de 1,0 y sen θ mayor de 0,7.

La segunda y tercera síntesis se calcularon para los mismos intervalos de \underline{x} , \underline{y} , \underline{z} , aumentando el número de reflexiones hasta sen $\theta = 0,9$ y en la tercera síntesis no excluyendo más que las reflexiones con F calculado menor de 1,0 (lo mismo que en la segunda síntesis). En todas ellas se obtuvieron nuevas coordenadas por interpolación de los máximos de la densidad electrónica por el método de Booth, que sirvieron de base para los cálculos de factores de estructura y la síntesis de Fourier correspondiente.

Los nuevos acuerdos obtenidos con las coordenadas interpoladas fueron: $R = 0,28$, $R = 0,25$ y $R = 0,23$ para la primera, segunda y tercera síntesis de Fourier respectiva-

mente.

La fig. 17 es una representación del tercer Fourier tridimensional. Cada átomo se ha dibujado según la sección en que se encuentra el máximo correspondiente. La densidad electrónica adquiere un valor del orden de 2.200 para los máximos de los átomos de oxígeno y del orden de 1.600 (entre 1.400 y 1.700) para los átomos de carbono, naturalmente estos valores se refieren a una escala relativa.

Se calcularon con las coordenadas de la tercera síntesis de Fourier todas las distancias inferiores a 4 \AA , encontrando para todas ellas, tanto intramoleculares como por puente de hidrógeno o de Van der Waals, valores aceptables. Por ejemplo las distancias C - C en el anillo bencénico oscilaban entre 1,373 y 1,405 \AA , las distancias C - C metilo, resultaron del orden de 1,544 \AA , C - C carboxilo 1,509 \AA y por último la distancia por puente de hidrógeno 2,668 \AA . Únicamente existía cierta duda respecto a los oxígenos: cuál sería el carboxílico y cuál el hidroxílico ya que las distancias C - O calculadas para los dos oxígenos eran muy parecidas (1,250 y 1,256).

Los signos de los factores de estructura calcu-

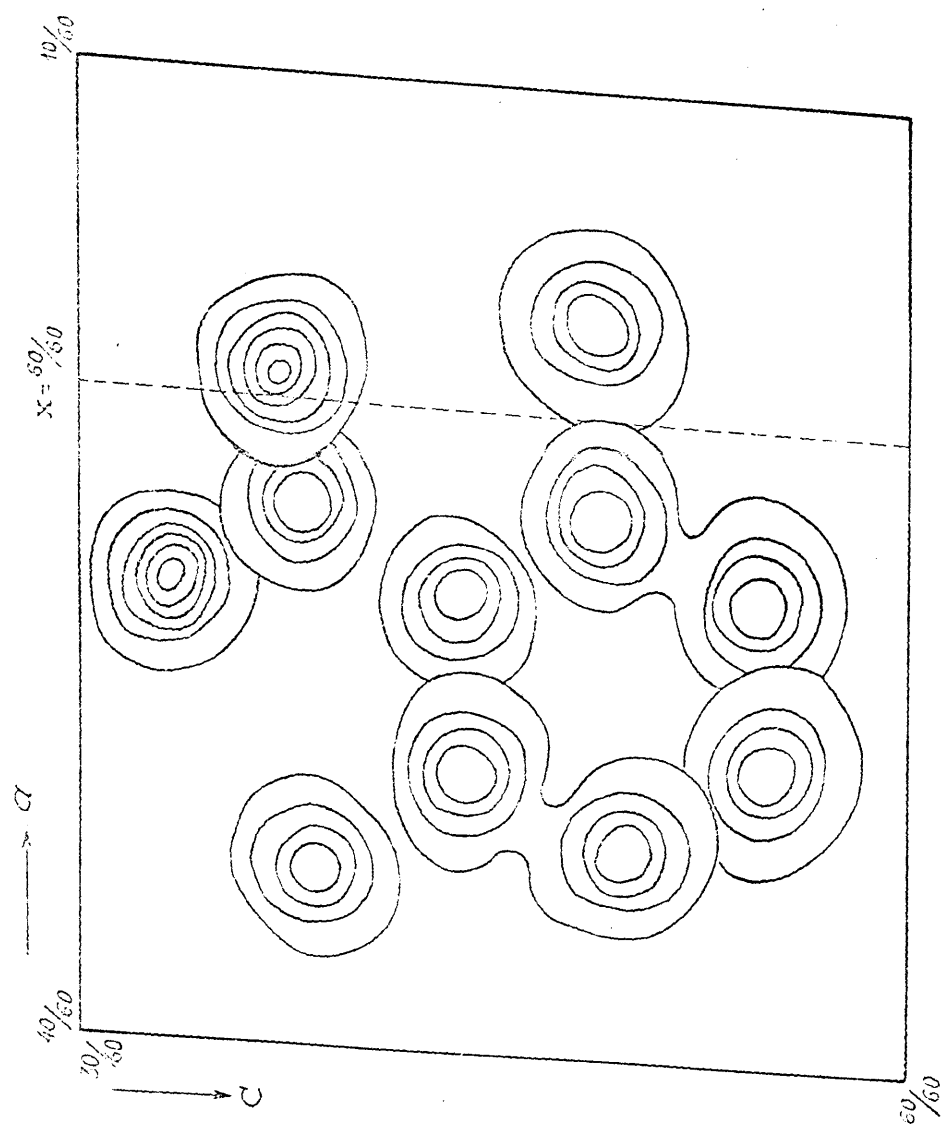


Fig. 17. - Mapa de densidad electrónica compuesto de las secciones de la última síntesis de Fourier bidimensional. Contornos entre intervalos $4.7e\text{\AA}^{-3}$. Se ha omitido la línea de ceros.

lados con las coordenadas obtenidas en el 3^{er} Fourier no presentaron apenas cambios con respecto al cálculo anterior (exceptuando unas cuantas reflexiones con un factor de estructura calculado muy pequeño) por lo que pasamos a refinar la estructura por síntesis de diferencias.

2. Por síntesis de diferencias.-

Las síntesis de Fourier de F_o , llevan inherentes una serie de errores, como son los debidos a la escala de los F_o , los de medida y especialmente los de terminación de series. Uno de los métodos para corregir este efecto de terminación de series, lleva consigo una síntesis cuyos coeficientes son los valores de $(F_o - F_c)$. Estas síntesis tienen una serie de propiedades que las hacen particularmente útiles en las últimas etapas del refinamiento de una estructura. Además existe una relación muy importante entre los resultados obtenidos por estas síntesis y los obtenidos por minimización de $R = \sum w (F_o - F_c)^2$.

Si en una serie de Fourier no existe error de terminación, el tomar como coordenadas de un átomo las correspondientes al punto de máxima densidad electrónica de la síntesis de F_o , tiene como resultado minimizar la función $\sum \frac{1}{f_n} (F_o - F_c)^2$. Si por el contrario, la serie no contiene más que q términos de los Q de magnitud apreciable, al tomar las coordenadas de un átomo, como los puntos de máxima densidad electrónica...

ca en la síntesis de F_0 , tiene lugar la minimización, no de la función $\sum_{q=1}^n \frac{1}{\delta} (F_0 - F_c)^2$ sino de la función:

$$\sum_{q=1}^n \frac{1}{\delta} (F_0 - F_c)^2 + \sum_{q=1}^n \frac{1}{\delta} F_c^2.$$

Para minimizar el primer término de esta expresión, las coordenadas de todos los átomos deben tomarse de tal forma que la pendiente de D ($D = f_0 - f_c$) tienda a cero en el centro de cada uno de los átomos. Es decir, que la síntesis $(F_0 - F_c)$ proporcione unas coordenadas que son exactamente las mismas que se obtendrían aplicando el método de los mínimos cuadrados, si al aplicar este último, asignáramos a cada observación el peso arbitrario $w = \frac{1}{\delta}$ (en lugar de un valor inversamente proporcional al cuadrado del error probable del correspondiente F_0 , como en las ecuaciones de mínimos cuadrados). Cuando la coordenada tomada para un átomo no está en un punto con pendiente $D = 0$, debe corregirse esta coordenada un valor

$$\Delta x_n = - \left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)_n \bigg/ \left(\frac{\partial^2 f_c}{\partial x^2} \right)_n = \frac{\sum \frac{1}{\delta_n} (F_0 - F_c) \frac{\partial F_c}{\partial x_n}}{\sum \frac{1}{\delta_n} \left(\frac{\partial F_c}{\partial x_n} \right)^2}$$

deducido por consideraciones geométricas sobre las líneas de nivel f_0 , f_c y D

En las síntesis $(F_0 - F_c)$ bidimensionales resul

ta muy sencilla, mediante ciertas aproximaciones, la aplicación de esta fórmula para calcular las correcciones de los átomos. En las síntesis tridimensionales resulta más conveniente evaluar independientemente las cantidades

$$\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_u ; \left(\frac{\partial D}{\partial y}\right)_u \text{ y } \left(\frac{\partial D}{\partial z}\right)_u$$

y aplicar la ecuación anterior. En el caso en que los ejes cristalográficos no sean ortogonales, las correcciones vendrán dadas por las ecuaciones (para x, y, z)

$$\left(\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2}\right)_u \Delta x_u + \left(\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x \partial y}\right)_u \Delta y_u + \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z}\right)_u \Delta z_u + \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_u = 0$$

que en nuestro caso no hemos aplicado por ser el ángulo B muy próximo a 90° .

Al realizar varias correcciones, llevando las posiciones atómicas a valores próximos a cero de $\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_u$ se habrá eliminado el error de terminación de series, obteniendo por lo tanto coordenadas sin este error.

Suponiendo para un átomo un factor de temperatura isotrópico, si la vibración térmica es anisotrópica, las líneas de densidad electrónica constante ρ_c serán circulares, mientras que las correspondientes a ρ_0 con

tante, tendrán que ser elípticas, por lo que la síntesis ($F_o - F_c$) mostrará alrededor de este átomo dos máximos simétricos positivos, separados por dos negativos.

Se calculó una síntesis de diferencias en la calculadora I B M 7070 para todas las reflexiones, exceptuando aquellas con $\sin \theta$ mayor de 0,7 y las reflexiones para las cuales la diferencia $F_o - F_c$ era igual o mayor de un 20%. Se calcularon secciones a lo largo de y de 3/60 en 3/60 desde -18/60 hasta 24/60.

Del estudio de esta síntesis de diferencias se consiguió por una parte, el refinamiento de las coordenadas de algunos átomos de carbono y oxígeno y por otra la localización de varios átomos de hidrógeno.

Para mostrar cualitativamente las correcciones efectuadas en algunos átomos, presentamos las secciones con y igual a 51/60, 60/60, 6/60 y 12/60 en las figuras 18, 19, 20 y 21, donde puede apreciarse la salida de datos alfabética (en la que se ha trazado algunas líneas de nivel) del programa de síntesis de diferencias (ó de Fourier) para el ordenador I B M 7070.

El átomo de carbono C_8 , está situado entre las

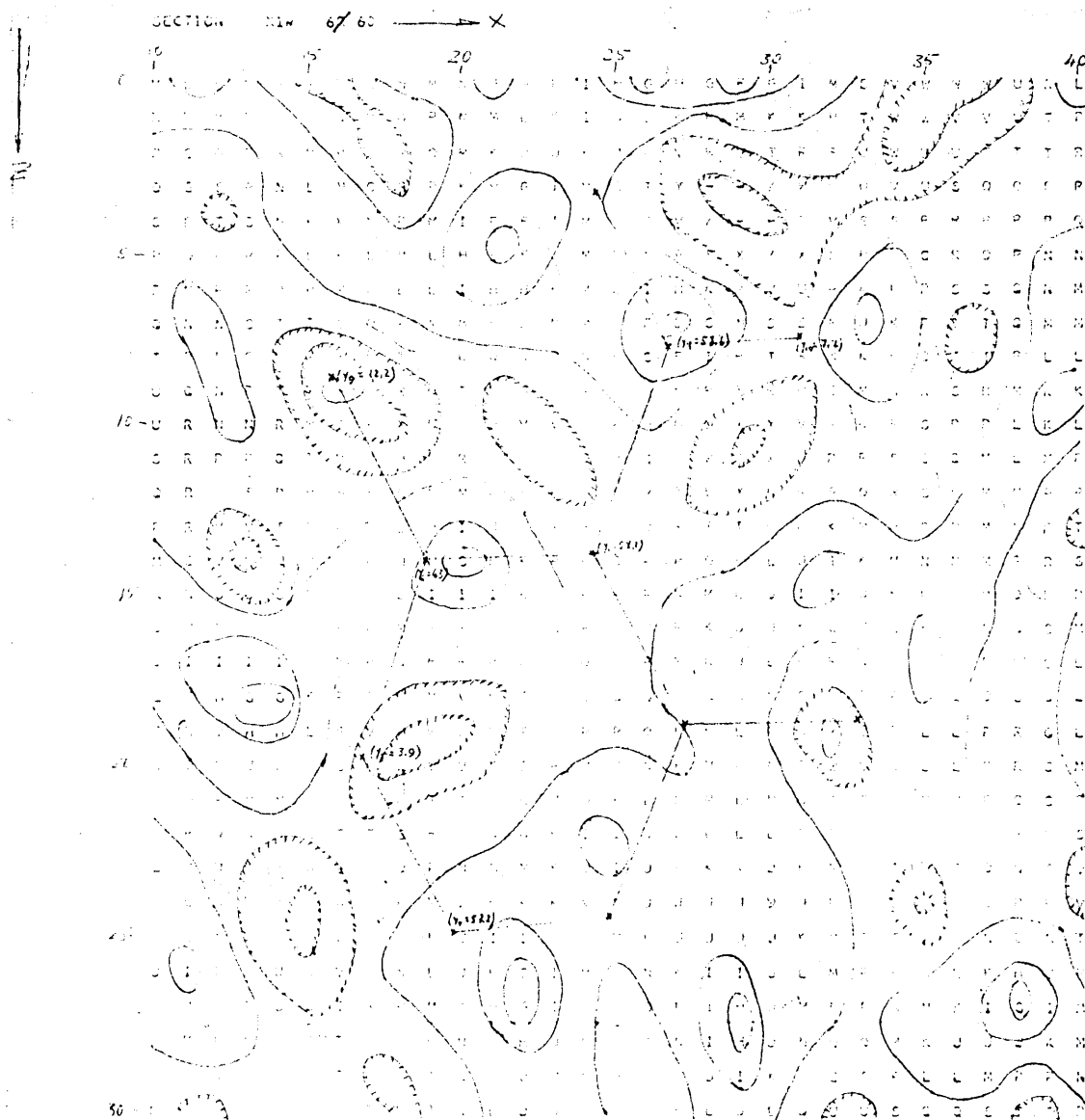


Figura 20. Síntesis de diferencias tridimensional. Sección $y = 6/60$

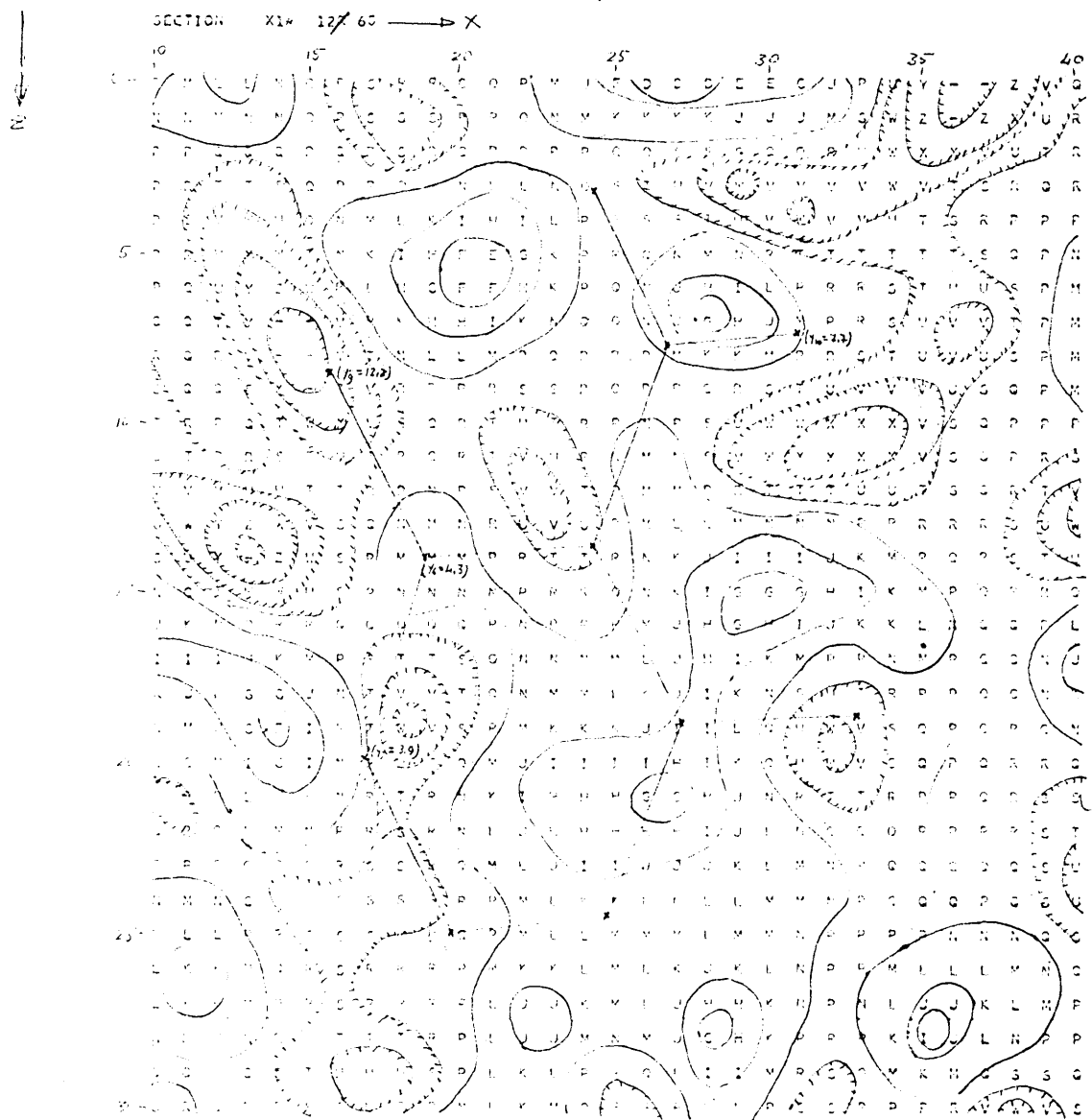


Figura 21. Síntesis de diferencias tridimensional. Sección $\gamma = 12/60$

secciones correspondientes a $y = 57/60$ e $y = 60/60$. En estas dos secciones, el átomo C_8 se encuentra en zona de densidad electrónica positiva cuyo máximo tiene aproximadamente la misma coordenada x del átomo C_8 y un valor superior para la x . Este mismo tiene valor más acusado en la sección $y = 60/60$ que en la sección $y = 57/60$. Por consiguiente el desplazamiento que debe darse al átomo C_8 será en el sentido de aumentar las coordenadas x e y .

El átomo de carbono C_6 , situado entre las secciones $y = 3/60$ e $y = 6/60$ se encuentra, lo mismo que C_8 en zona de densidad electrónica positiva al borde de un máximo que tiene su misma coordenada x y que aumenta su valor para las secciones con y menor. Por lo tanto debe desplazarse el átomo C_6 aumentando su coordenada x y disminuyendo la coordenada y .

El átomo de carbono C_9 , con $y = 12,2/60$ aparece en la sección $y = 12/60$ en una zona francamente negativa que se extiende en las dos secciones contiguas $y = 9/60$ e $y = 15/60$ aunque en ésta con menos intensidad. Próximo a este máximo negativo, existe un máximo positivo de coordenadas $(20/60, 12/60, 5/60)$ aproximadamente. Las líneas $(\rho_0 - \rho_c)$ constante, que pasan próximas al átomo C_9

son perpendiculares a $z = ct$, por lo que el desplazamiento debe ser en el sentido de aumentar las coordenadas \underline{x} e \underline{y} .

Los dos átomos de oxígeno también han sido corregidos en esta síntesis de diferencias. El O_{10} , comprendido entre las secciones $y = 6/60$ e $y = 9/60$ se ha corregido teniendo en cuenta el máximo de densidad electrónica situado próximo a él en la sección $y = 6/60$ y que aumenta en las secciones anteriores. El O_{11} , está situado en zona fuertemente negativa (sección $y = 51/60$) que disminuye para la sección anterior $y = 48/60$, apareciendo en ésta un máximo positivo. Las correcciones principales para este átomo han tenido lugar en las \underline{x} aumentándola y en las \underline{y} disminuyéndola.

Como hemos visto, las correcciones en casi todos los átomos han tenido lugar sobre las \underline{x} y especialmente sobre las \underline{y} , siendo en cambio insignificantes las correcciones sobre la coordenada \underline{z} .

En cuanto a los hidrógenos, deben aparecer en la síntesis de diferencias, ya que, no habiéndolos tenido en cuenta en el cálculo de los factores de estructuras la síntesis $F_o - F_c$ no lo es para ellos, siendo una sín-

tesis de Fourier normal F_0 , con la ventaja de que los demás átomos no influyen en la posición de los hidrógenos. En efecto aparecen máximos en la síntesis $F_0 - F_0$, en las posiciones en que aproximadamente deben estar situados los hidrógenos, mostrándose más claramente los unidos a los carbonos del anillo bencénico. Como comprobación de que estos máximos son debidos a los hidrógenos, hemos calculado las posiciones que deben ocupar teóricamente los mismos, suponiendo que la distancia C - H es 1 \AA y que están situados en la prolongación de la diagonal entre el carbono correspondiente y el opuesto en el anillo bencénico. En la tabla siguiente damos las coordenadas de estos tres átomos de hidrógeno, tanto en las posiciones calculadas teóricamente como en las obtenidas por los máximos de la síntesis $F_0 - F_0$:

	Coordenadas teóricas			Coord. de la síntesis $F_0 - F_0$		
	X	Y	Z	X	Y	Z
H ₃	0,448	-0,233	0,469	0,460	-0,233	0,440
H ₄	0,288	-0,053	0,483	0,245	-0,100	0,462
H ₅	0,218	0,140	0,335	0,225	0,175	0,317

Además de los máximos (en la síntesis $F_0 - F_0$)

que corresponden a correcciones que necesitan las coordenadas de algunos átomos y de los máximos que corresponden a los átomos que no se tuvieron en cuenta en el cálculo de los factores de estructura, es decir los átomos de hidrógeno, aparecen otros máximos, algunos de los cuales revelan una cierta anisotropía en algunos de los átomos, como veremos más adelante en el estudio de las síntesis diferenciales efectuadas.

De esta síntesis de diferencias obtuvimos las siguientes coordenadas:

	X	Y	Z
O_1	0,4030	-0,0308	0,2290
O_2	0,4526	-0,1392	0,3149
O_3	0,4128	-0,1522	0,4074
O_4	0,3280	-0,0470	0,4160
O_5	0,2799	0,0655	0,3296
O_6	0,3170	0,0699	0,2342
O_7	0,5460	-0,2647	0,3130
O_8	0,4444	-0,0234	0,1282
O_9	0,2620	0,2050	0,1425
O_{10}	0,5170	0,1200	0,1211
O_{11}	0,4041	-0,1777	0,0520

H ₃	0,4480	-0,2334	0,4690
H ₄	0,2880	-0,0534	0,4830
H ₅	0,2180	0,1404	0,3350

Efectuado el cálculo de los factores de estructura, obtuvimos un acuerdo $R = 20,5 \%$. En cuanto a las distancias, todos los valores correspondientes a las distancias C - O, tanto bencénicos como metílicos o carboxílicos siguen siendo correctos. Las distancias C - O, que con las coordenadas resultantes de la última síntesis de F_0 eran iguales, no diferenciándose por lo tanto el oxígeno hidroxílico o carboxílico, se han separado, siendo la menor la correspondiente al átomo de oxígeno O₁₀.

Efectuada esta primera síntesis podíamos haber realizado una segunda síntesis de $F_0 - F_0$, pero puesto a punto el programa de síntesis diferencial para el calculador I B M 7070, hemos recurrido a él, ya que de esta forma refinamos tanto las coordenadas como los factores de temperatura, aún en el caso en que las vibraciones térmicas de los átomos sean anisotrópicas.

3. Por síntesis diferencial.-

En la síntesis diferencial se calcula la pendiente de la densidad electrónica en la dirección de los ejes cristalográficos en los puntos considerados como los centros atómicos. Es por lo tanto una variante de la síntesis de Fourier F_0 .

Suponiendo que el cristal tiene centro de simetría, la densidad electrónica en un punto de la celdilla puede expresarse como:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_q |F| \cos \theta$$

donde \sum_q indica que la serie contiene solamente los q términos existentes dentro de la esfera límite y

$$\theta = 2\pi \left(\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z \right)$$

por lo tanto

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial x} = -\frac{2\pi}{aV} \sum_q h F_0 \sin \theta_n$$

La pendiente de la densidad electrónica en la dirección x en el punto (x_n, y_n, z_n) será

$$\left(\frac{\partial \rho_0}{\partial x} \right)_n = -\frac{2\pi}{aV} \sum_q h F_0 \sin \theta_n$$

El punto de máxima densidad electrónica no coincidirá en general con el punto tomado, es decir (x_n, y_n, z_n) , y las desviaciones vendrán dadas por las soluciones de las tres ecuaciones (con respecto a \underline{x} a \underline{y} y a \underline{z})

$$\left(\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2}\right)_n \Delta x_n + \left(\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x \partial y}\right)_n \Delta y_n + \left(\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x \partial z}\right)_n \Delta z_n + \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial x}\right)_n = 0$$

La síntesis diferencial consigue una mayor precisión que la síntesis de F_0 , solamente por localizar los puntos de máxima densidad electrónica sin tener que recurrir a la interpolación, teniendo en cambio los mismos errores inherentes que la síntesis de F_0 .

Las síntesis diferenciales llevadas a cabo en el refinamiento de esta estructura, se han calculado en el ordenador I B M 7070 con ayuda de dos programas, el primero de ellos, con factor de temperatura isotrópico y el segundo con factores de temperatura anisotrópicos. Con ellos se consigue un refinamiento de la estructura, por corrección de las posiciones atómicas y de los factores de temperatura (isotrópicos, pero distintos en cada átomo o anisotrópicos).

Con el fin de realizar la corrección de termina-

ción de series, el programa calcula las correspondientes en x, y, z sobre un mismo conjunto de reflexiones en los factores de estructura observados y calculados, aplicando las correcciones

$$\varepsilon_x = \varepsilon_x (\text{obs}) - \varepsilon_x (\text{calc})$$

En cuanto a la corrección del factor de temperatura se sigue el criterio usado por Cochran, según el cual las seis segundas derivadas de las densidades electrónicas calculadas y observadas deben ser iguales en cada posición atómica.

El programa además de conseguir para cada átomo el factor de temperatura isotrópico, indica si el refinamiento debe seguirse en forma isotrópica o anisotrópica.

Por último, el programa calcula también las desviaciones standard de la densidad electrónica, y su primera y segunda derivada se calculan con la fórmula de Cruickshank (22).

Para estructuras centrosimétricas:

$$\sigma(f) = \left\{ \frac{1}{V} \sum_h \Delta F^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = \frac{2\pi}{av} \left\{ \sum_3 m h^2 \Delta F^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) = \frac{4\pi^2}{a^2 v} \left\{ \sum_3 m h^4 \Delta F^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

siendo m la multiplicidad, V el volumen de la celdilla unidad y \sum_3 la suma sobre todas las reflexiones independientes de la esfera.

Las desviaciones standard de las coordenadas, se calculan mediante las expresiones para x , y , z :

$$\sigma_x = \sigma \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) / \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$$

En cuanto al factor de temperatura anisotrópico, viene definido por seis parámetros, según la ecuación:

$$f_t = f_0 \exp -(b_{11}h^2 + 2b_{12}hk + b_{22}k^2 + 2b_{23}kl + b_{33}l^2 + 2b_{31}lh)$$

siendo f_t y f_0 los factores atómicos a una temperatura dada y en reposo y h , k y l los índices de Miller.

Este refinamiento conduce a un conjunto de diez y siete ecuaciones

$$\frac{\partial}{\partial d} (f_c) \Delta d + \frac{\partial}{\partial b_{11}} (f_c) \Delta b_{11} + \dots + \frac{\partial}{\partial b_{31}} (f_c) \Delta b_{31} = D$$

$$\frac{\partial}{\partial d} \left(\frac{\partial^2 \rho_c}{\partial x^2} \right) \Delta d + \frac{\partial}{\partial b_{11}} \left(\frac{\partial^2 \rho_c}{\partial x^2} \right) \Delta b_{11} + \dots + \frac{\partial}{\partial b_{31}} \left(\frac{\partial^2 \rho_c}{\partial x^2} \right) \Delta b_{31} = \frac{\partial^2 D}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial d} \left(\frac{\partial^2 \rho_c}{\partial z \partial x} \right) \Delta d + \dots + \frac{\partial}{\partial b_{31}} \left(\frac{\partial^2 \rho_c}{\partial z \partial x} \right) \Delta b_{31} = \frac{\partial^2 D}{\partial x \partial z}$$

siendo D la diferencia de las densidades electrónicas, observada y calculada, lográndose el valor de los coeficientes mediante la aproximación de Cruickshank (23).

Se han realizado dos ciclos de síntesis diferencial isotrópica, y otros dos de síntesis diferencial anisotrópica.

La segunda síntesis diferencial isotrópica puso de manifiesto la necesidad de continuar el refinamiento en forma anisotrópica, por lo que se continuó el refinamiento en dicha forma, realizándose un cálculo de factores de estructura anisotrópico, tomando como primera aproximación los factores B_{11} , B_{22} y B_{33} igual al factor de temperatura isotrópico; B_{31} igual a $B \times \cos \beta$ y B_{12} y B_{23} iguales a cero, ya que $\alpha = \gamma = 90^\circ$.

Posterior a las otras síntesis diferenciales efectuadas, se calcularon los correspondientes factores de estructura isotrópicos o anisotrópicos, con el resultado siguiente:

1 ^{er}	ciclo isotrópico	R = 19,1
2 ^o	ciclo "	R = 18,5
1 ^{er}	ciclo anisotrópico	R = 17,1
2 ^o	ciclo "	R = 16,8

Además del ajuste de los factores de temperatura, se observa, a lo largo de estos cuatro ciclos, unos valores cada vez menores para las correcciones de las coordenadas de los átomos. También van disminuyendo, aunque más lentamente, los valores de las desviaciones standard. En el último ciclo de síntesis diferencial anisotrópica, las desviaciones standard de las coordenadas son superiores a las correcciones determinadas (en las coordenadas) y las correcciones halladas para los factores de temperatura son pequeñas, por lo que se dió por terminado el refinamiento de la estructura del 2 - 6 dimetilbenzoico.

V.- DISCUSION DE LA ESTRUCTURA

Damos a continuación los valores obtenidos para las coordenadas de los once átomos pesados con sus desviaciones standard, los factores de temperatura, las distancias intramoleculares y por puente de hidrógeno, los ángulos formados en la molécula, la planaridad de la misma y la tabla de factores de estructura, observados y calculados.

Las coordenadas finales de los átomos de carbono y oxígeno con sus desviaciones standard (entre paréntesis) quedan reseñadas en la Tabla I.

Tabla I.- Coordenadas atómicas con las desviaciones standard (entre paréntesis)

Atomo	X	Y	Z
C ₁	0,4025 (0,0004)	-0,0302 (0,0016)	0,2289 (0,0004)
C ₂	0,4530 (0,0004)	-0,1414 (0,0016)	0,3156 (0,0004)

Atomo	X	Y	Z
C ₃	0,4129 (0,0004)	-0,1505 (0,0019)	0,4079 (0,0005)
C ₄	0,3265 (0,0005)	-0,0454 (0,0021)	0,4161 (0,0005)
C ₅	0,2791 (0,0004)	0,0699 (0,0020)	0,3287 (0,0006)
C ₆	0,3154 (0,0004)	0,0735 (0,0018)	0,2344 (0,0005)
C ₇	0,5471 (0,0004)	-0,2644 (0,0019)	0,3142 (0,0005)
C ₈	0,4455 (0,0003)	-0,0155 (0,0017)	0,1278 (0,0004)
C ₉	0,2595 (0,0005)	0,2080 (0,0023)	0,1422 (0,0006)
O ₁₀	0,5163 (0,0003)	0,1251 (0,0016)	0,1223 (0,0003)
O ₁₁	0,4053 (0,0003)	-0,1647 (0,0016)	0,0526 (0,0003)

Los parámetros térmicos correspondientes a es-

tos once átomos obtenidos en la segunda síntesis diferencial están representados en la tabla II.

Tabla II.- Parámetros térmicos.

Atomo	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₂₃	B ₃₁
C ₁	1,56	0,44	1,20	-0,01	0,07	0,10
C ₂	1,54	0,70	1,00	-0,30	0,05	-0,09
C ₃	1,93	1,48	1,12	-0,07	0,10	0,06
C ₄	2,81	1,29	1,29	-0,38	0,10	0,74
C ₅	1,84	2,24	2,38	-0,36	-0,04	0,62
C ₆	2,38	1,81	2,38	-0,20	0,02	0,12
C ₇	1,65	1,51	2,07	0,32	-0,13	-0,16
C ₈	1,79	2,37	1,21	-0,47	-0,02	0,20
C ₉	2,13	2,21	2,16	0,55	0,39	-0,34
O ₁₀	2,05	2,08	2,04	-0,02	-0,01	-0,13
O ₁₁	2,88	3,21	1,61	-0,76	-0,52	0,33

Se han calculado por un lado todas las distancias intermoleculares hasta un límite de 4 Å (Tabla III), y por otro, las longitudes y ángulos de enlace en la molécula, incluidas las correspondientes a las formadas por puentes de hidrógeno que exponemos en la tabla IV junto con su desviación standard.

Tabla III.- Distancias interatómicas inferiores

a 4 A. Los números romanos siguientes indican la relación de simetría entre los átomos correspondientes

I	x	y	z	VI	$-\frac{1}{2}+x$	$-\frac{1}{2}-y$	z
II	x	$1+y$	z	VII	$1-x$	-y	-z
III	x	$-1+y$	z	VIII	$-\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	z
IV	$1-x$	-y	$1-z$	IX	$1-x$	-y	-z
V	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$1-z$				

Atomo i	Atomo j	d(ij)	Atomo i	Atomo j	d(ij)
C ₁ (I)	C ₂ (II)	3,828	C ₇ (I)	C ₁₀ (III)	3,537
C ₁ (I)	C ₆ (II)	3,859	C ₈ (I)	C ₈ (VII)	3,859
C ₁ (I)	C ₇ (II)	3,915	C ₈ (I)	C ₁₀ (III)	3,638
C ₁ (I)	C ₉ (III)	3,894	C ₈ (I)	C ₁₀ (VII)	3,412
C ₂ (I)	C ₆ (III)	3,908	C ₈ (I)	C ₁₁ (II)	3,617
C ₂ (II)	C ₇ (II)	3,823	C ₈ (I)	C ₁₁ (VII)	3,480
C ₃ (I)	C ₃ (IV)	3,670	C ₉ (I)	C ₁₀ (VIII)	3,758
C ₃ (I)	C ₄ (III)	3,852	C ₉ (I)	C ₁₁ (II)	3,623
C ₃ (I)	C ₅ (III)	3,855	C ₉ (I)	C ₁₁ (IX)	3,497
C ₄ (I)	C ₄ (IV)	3,890	C ₁₀ (I)	C ₁₀ (VII)	3,376
C ₄ (I)	C ₅ (III)	3,808	C ₁₀ (I)	C ₁₁ (II)	3,421
C ₅ (I)	C ₇ (VI)	3,737	C ₁₀ (I)	C ₁₁ (VII)	2,673
C ₆ (I)	C ₉ (III)	3,778	C ₁₁ (I)	C ₁₁ (VII)	3,548

* Enlace por puente de hidrógeno

Tabla IV.- Longitudes de enlace y ángulos de valencia.

Enlace	Longitud (Å)	Angulo	
$C_1 - C_2$	1,403 (0,008)	$C_2 - C_1 - C_6$	121,3° (0,5)
$C_2 - C_3$	1,399 (0,009)	$C_1 - C_2 - C_3$	117,8° (0,5)
$C_3 - C_4$	1,396 (0,010)	$C_2 - C_3 - C_4$	122,2° (0,6)
$C_4 - C_5$	1,394 (0,010)	$C_3 - C_4 - C_5$	118,2° (0,6)
		$C_4 - C_5 - C_6$	121,5° (0,6)
$C_5 - C_6$	1,395 (0,009)	$C_5 - C_6 - C_1$	118,8° (0,5)
$C_6 - C_1$	1,399 (0,008)	$C_1 - C_2 - C_7$	123,9° (0,5)
$C_2 - C_7$	1,519 (0,008)	$C_3 - C_2 - C_7$	118,2° (0,5)
$C_1 - C_8$	1,525 (0,008)	$C_1 - C_6 - C_9$	122,8° (0,5)
		$C_5 - C_6 - C_9$	118,3° (0,6)
$C_6 - C_9$	1,531 (0,009)	$C_2 - C_1 - C_8$	118,5° (0,5)
$C_8 - C_{10}$	1,226 (0,007)	$C_6 - C_1 - C_8$	120,1° (0,5)
$C_8 - C_{11}$	1,276 (0,007)	$C_1 - C_8 - C_{10}$	120,3° (0,5)
$C_{10} - C_{11}$	2,673 (0,007)	$C_1 - C_8 - C_{11}$	116,4° (0,5)
		$C_{10} - C_8 - C_{11}$	123,2° (0,5)

Para estudiar la planaridad de la molécula se calculó por mínimos cuadrados el plano medio con respecto a los átomos de carbono del anillo bencénico; este plano con respecto a los ejes cristalográficos es el

$$0,310 x + 0,931 y + 0,168 z = 2,297$$

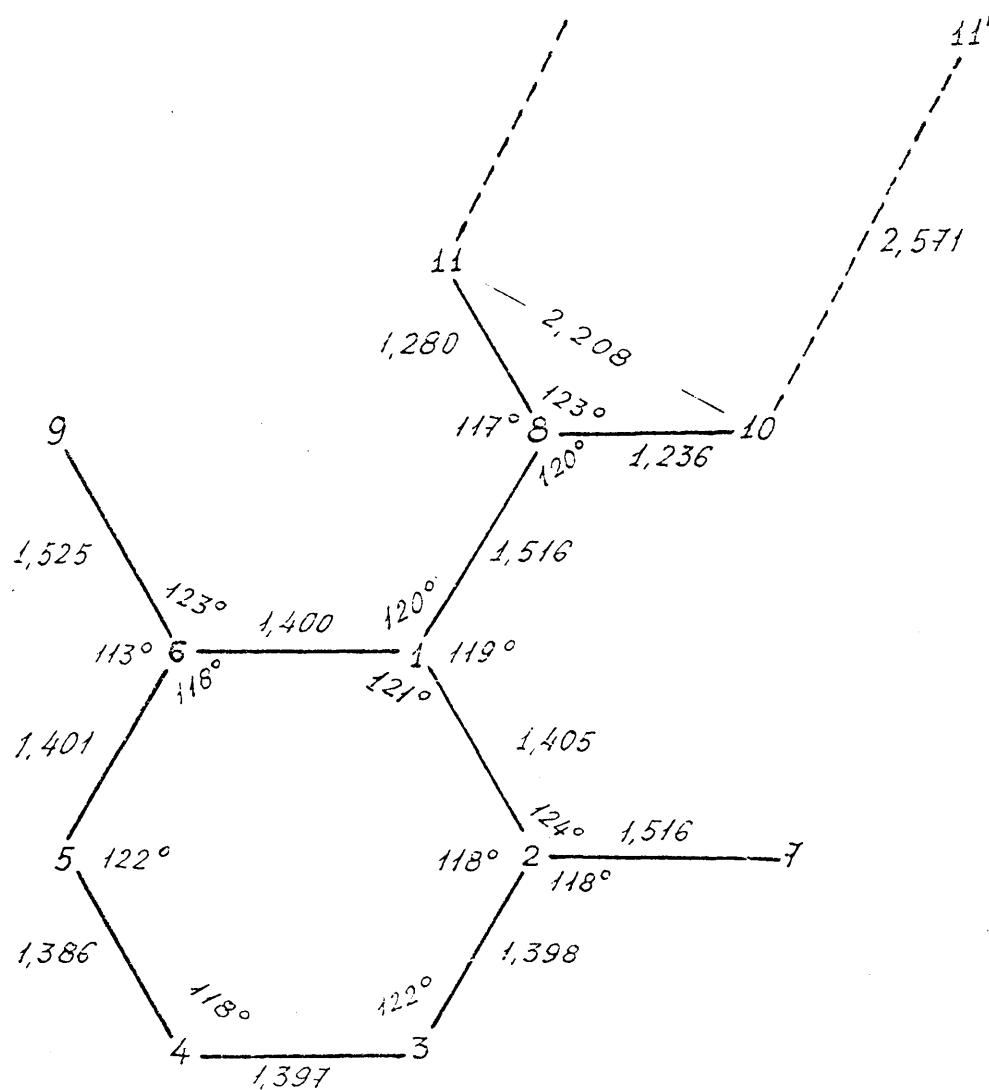
Determinado este plano se calcularon las distancias de todos los átomos de carbono y oxígeno de la molécula al mismo (algunas desviaciones tienen signo negativo, indicando que los átomos correspondientes están separados del plano medio hacia el origen de coordenadas) (Tabla V).

Tabla V.- Distancias de los átomos al plano medio (Å)

C ₁	- 0,001 Å
C ₂	0,010
C ₃	- 0,008
C ₄	- 0,003
C ₅	0,013
C ₆	- 0,010
C ₇	- 0,010
C ₈	0,032
C ₉	0,027
O ₁₀	0,884
O ₁₁	- 0,885

Por último incluimos la (Tabla VI) con los factores de estructura observados y calculados.

Las distancias en los enlaces correspondientes



-Fig.22.- Longitudes de enlace y ángulos en la molécula de 2,6 dimetil benzoico.

al anillo bencénico presentan ligeras variaciones con respecto a una simetría hexagonal, siendo todas ellas (con un valor medio de 1,398 Å) muy próximas al valor dado para el enlace C - C (aromático), 1,395 Å (24). Los porcentajes de carácter de doble enlace son en todos ellos muy próximos al 50%, según la fórmula de Pauling (25). De los enlaces C - C hexacíclicos, la distancia correspondiente al carbono carboxílico coincide con la señalada en la bibliografía (24), siendo en cambio la del metilo C₇ un poco corta (1,519 Å frente a 1,53 Å). Todo ello parece indicar la existencia de una cierta resonancia entre las estructuras clásicas del benceno y alguna otra por hiperconjugación, aunque de todas formas este efecto sea muy pequeño.

De los dos oxígenos, es el O₁₀ el que soporta el doble enlace (oxígeno carboxílico) siendo el ángulo O₁₁-C₈-O₁₀ de 123,2°.

La molécula es fundamentalmente plana, exceptuando los átomos de oxígeno. En la figura 23 podemos ver la proyección de la molécula con respecto a un plano paralelo a la recta C₁, C₄ y perpendicular al plano medio (con respecto a los átomos de carbono del anillo). En ella podemos ver, frente a unas desviaciones del plano

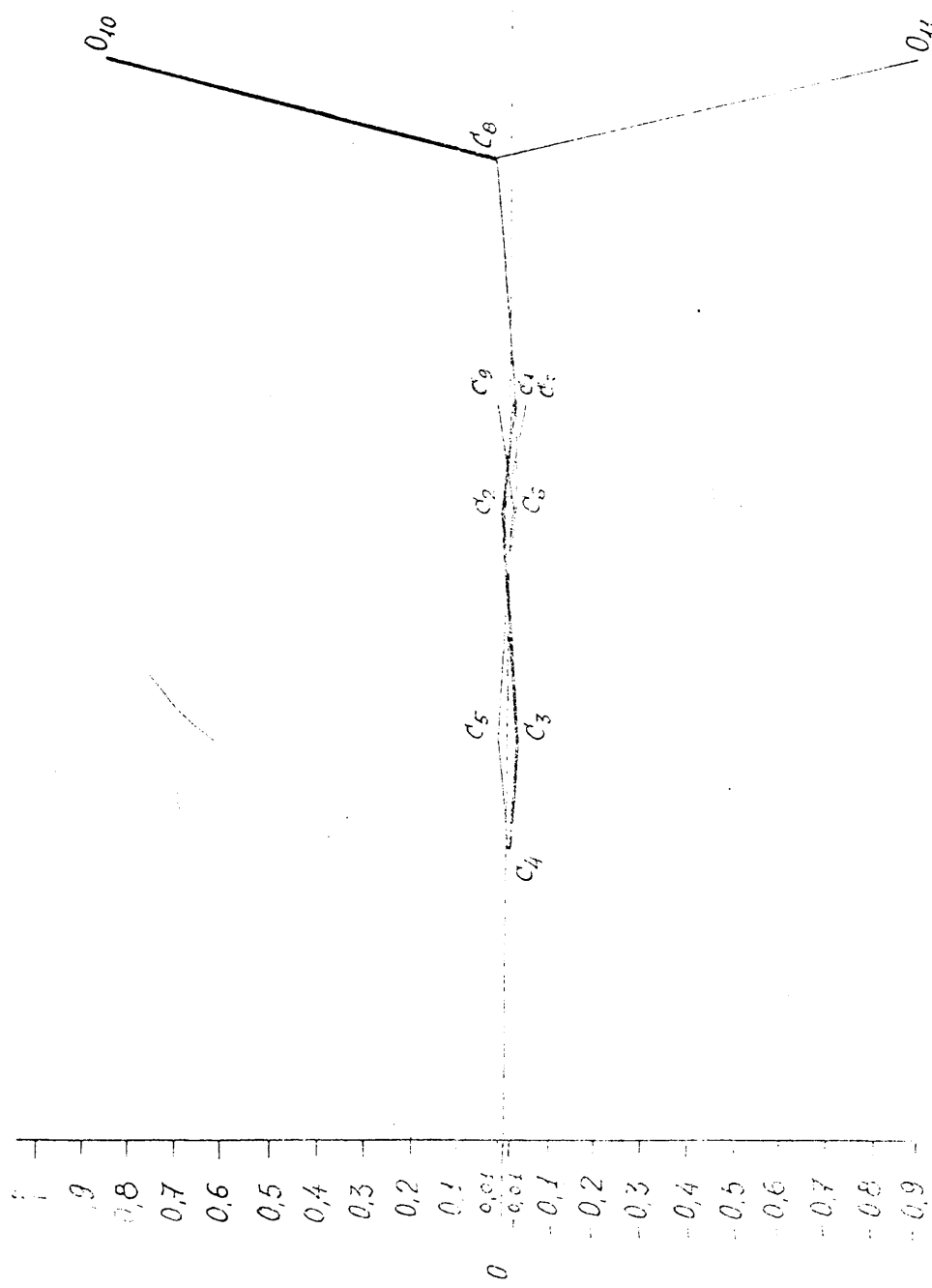


Fig. 25. - Desviaciones respecto del plano medio del anillo benzenico. - La escala horizontal es $\frac{1}{7}$ de la vertical.

no del orden de $0,01 \text{ \AA}$ para los carbonos del anillo, desviaciones del orden de $0,03 \text{ \AA}$ para los carbonos hexacíclicos y de $0,9 \text{ \AA}$ para los átomos, de oxígeno. Estas desviaciones de los átomos de oxígeno muestran el giro del grupo carboxilo respecto del plano del anillo bencénico. Veamos con una breve discusión como se ha determinado dicho ángulo (fig. 7).

Si los átomos C_1 , C_4 y C_8 estuvieran en una recta y además los átomos O_{10} , O_{11} y la recta C_1 , C_4 , C_8 estuvieran contenidos en un mismo plano, este ángulo sería el formado entre el plano medio (de los átomos de carbono del anillo) y el plano del grupo carboxílico. De no ser así, además de ésta caben otras muchas definiciones, como podrían ser: el formado por el plano medio (éste inter vendría siempre) y el plano formado por los átomos O_{10} , O_{11} y C_1 ; o el formado por los átomos O_{10} , O_{11} y punto P (medio entre $C_1 - C_4$); o bien el plano formado por O_{10} , O_{11} y una recta l (que pasa por las proyecciones C_1 y C_4 de la molécula sobre el plano medio). También cabe referir el ángulo a cada uno de los átomos de oxígeno en particular (ya que las rectas $C_1 - C_4$ o bien $C_1 - C_8$ pueden estar en un plano que no contenga los dos átomos de oxígeno). En tonces, el giro podría definirse por el plano formado por: un oxígeno O_{10} y C_1 o bien un oxígeno O_{11} (o C_1) y el punto

P; e también un oxígeno y la recta l (o una recta paralela a l por O_8).

En el ácido 2 - 6 dimetilbenzoico, el plano de terminade por los átomos O_{10} , O_{11} y O_8 es paralelo a la recta "l" (proyección de C_1 y C_4 sobre el plano medio), cortando el plano medio, no por la diagonal $C_1 - C_4$ sino según una paralela a ella desplazada hacia los carbonos C_5 y C_6 . El ángulo que forman estos planos, que puede considerarse como el ángulo de giro del grupo carboxílico es de $53^\circ 20'$. Por la desviación tan pequeña del carbono C_8 respecto del plano medio, se llega al mismo valor $53^\circ 20'$ al considerar otros planos como O_{10} , O_{11} , C_1 ó O_{10} , O_{11} , P. Calculado el ángulo con los planos formados por un oxígeno C_1 y C_4 , se obtuvieron los valores de $54^\circ 20'$ (O_{10}) y $52^\circ 30'$ (O_{11}).

Vemos, por lo tanto, que el grupo carboxílico presenta un gran giro con respecto al anillo bencénico. Esto es debido indudablemente al efecto de apilamiento por la presencia de los metilos en posiciones 2 - 6. En la figura 23 puede observarse que los metilos están desplazados en sentido opuesto al del oxígeno correspondiente, es decir, que los metilos son causa del desplazamiento de los átomos de oxígeno y éstos a su vez distorsio-

nan ligeramente la posición de los carbonos metílicos, como puede verse también en los ángulos, ya que el $C_1 - C_6 - C_9$ y el $C_1 - C_2 - C_7$ son mayores que el $C_5 - C_6 - C_9$ y el $C_3 - C_2 - C_7$. También puede verse en esta figura que el carbono carboxílico está desplazado, y precisamente hacia el oxígeno con el que forma doble enlace.

Este efecto de apilamiento debe provocar indirectamente una mayor distorsión en el plano del anillo bencénico, siendo por consiguiente las desviaciones de los carbonos del anillo bencénico con respecto al plano medio, mayores en el 2 - 6 dimetilbenzoico que en otros ácidos benzoicos.

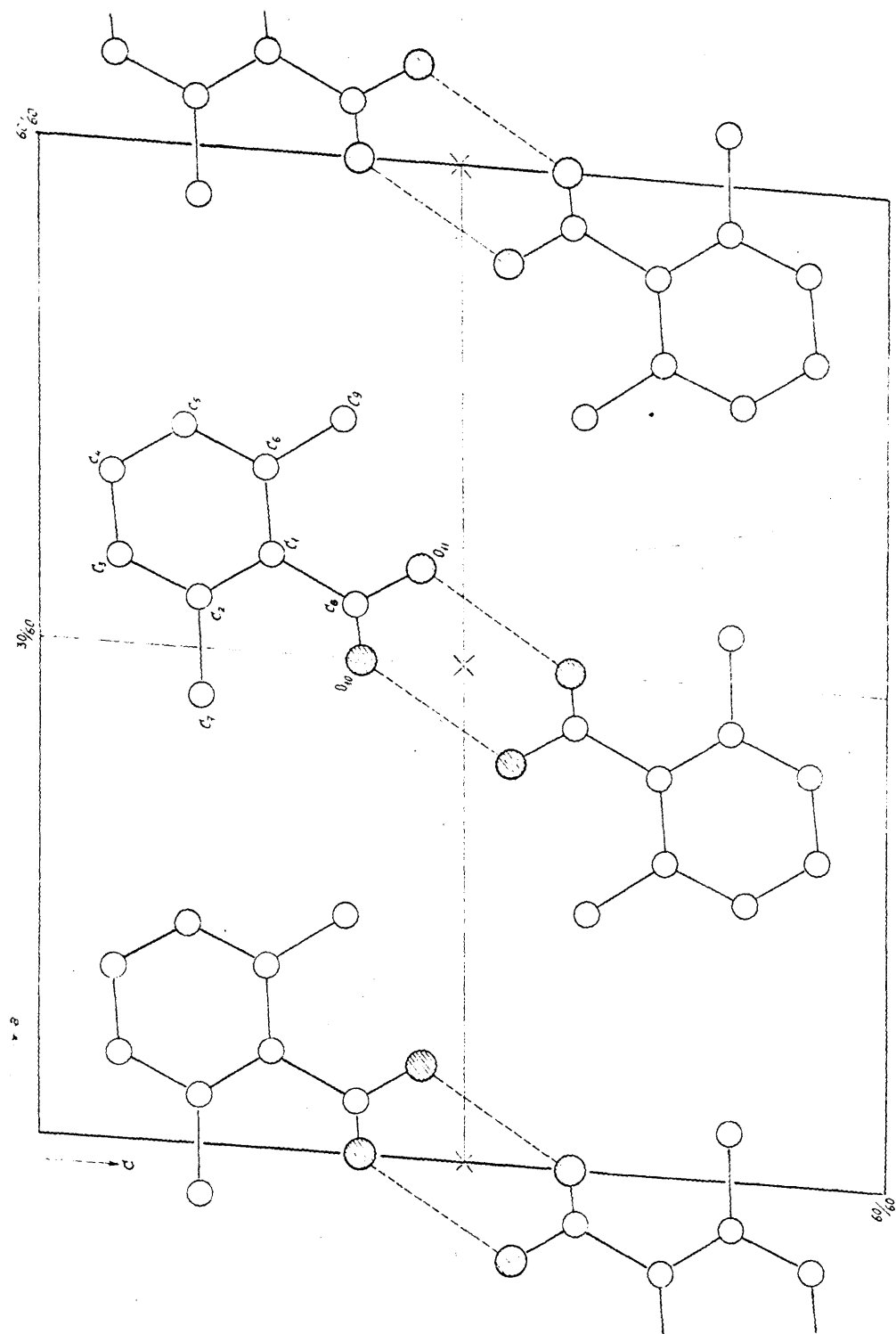
El ángulo de giro en el 2 - 6 dimetilbenzoico es muy superior a los determinados para otros ácidos benzoicos, como por ejemplo $13,7^\circ$ en el ortoclorobenzoico y $18,3^\circ$ (3,4) en el ortobromobenzoico. Sería interesante conocer el ángulo de giro en los ácidos 2 - metilbenzoico y 2 - 6 dibromobenzoico. Por otra parte, el ángulo determinado por nosotros concuerda con el valor obtenido por espectros ultravioletas (60°) (1).

Como hemos dicho anteriormente, la estructura presenta una dimerización de moléculas de ácido a través

de enlaces por puentes de hidrógeno ($2,673 \text{ \AA}$) entre grupos carboxílicos alrededor de un centro de simetría.

En todas las distancias de Van der Waals calculadas menores de 4 \AA no se ha encontrado ninguna anomalía.

En las figuras 24, 25 y 26 representamos las tres proyecciones (h0l), (hk0) y (0kl). Puede verse que la diagonal $C_1 - C_4$ es prácticamente horizontal y alrededor de ella la molécula ha girado un cierto ángulo. Para estudiar el empaquetamiento de la estructura del ácido 2 - 6 dimetilbencéico, podemos considerar en principio la proyección de la molécula sobre un plano perpendicular al plano (010). Esta estará formada por dos alas formando unos 60° , una de las cuales corresponde al anillo bencénico y metilos y la otra al grupo carboxílico. Pues bien, considerando la figura 24, vemos que el anillo bencénico y metilos de una molécula están enfrentados (plano $\bar{1}00$) con los grupos carboxílicos unidos por puentes de hidrógeno del dímero situado en un centro de simetría a $\frac{1}{2} + x$ (con respecto al otro). Como los dímeros tienen inclinación contraria, resulta que el anillo bencénico y grupos carboxílicos enfrentados, tienen aproximadamente la misma inclinación.



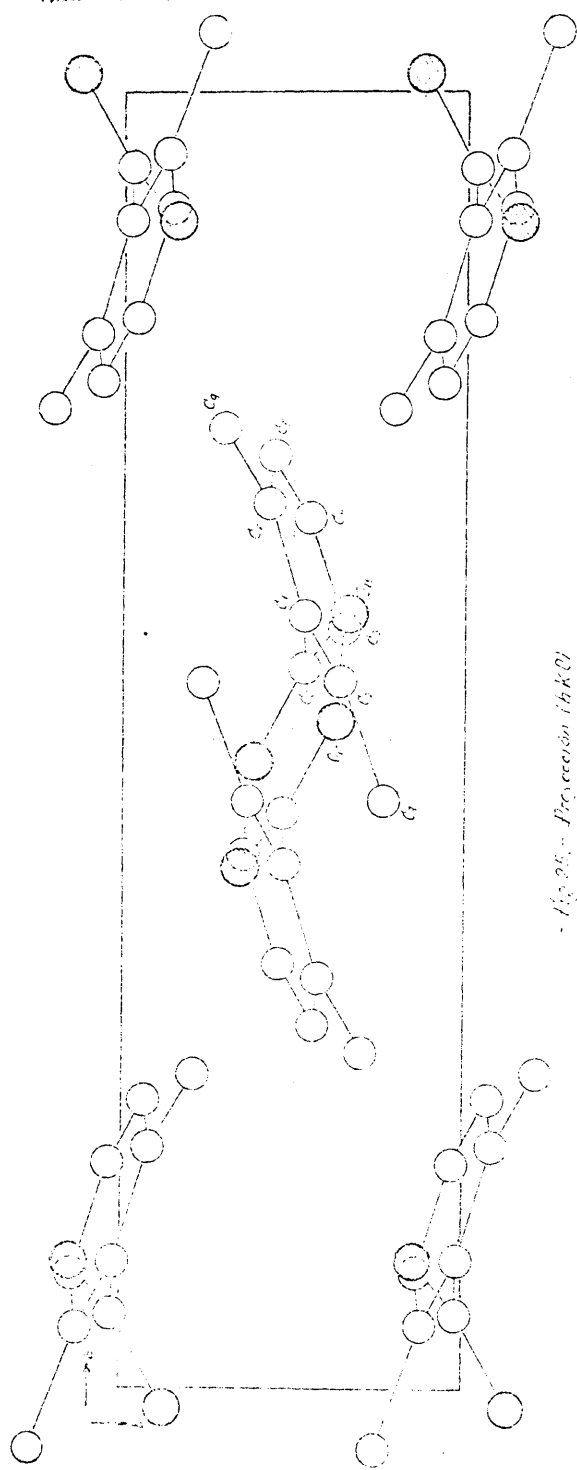
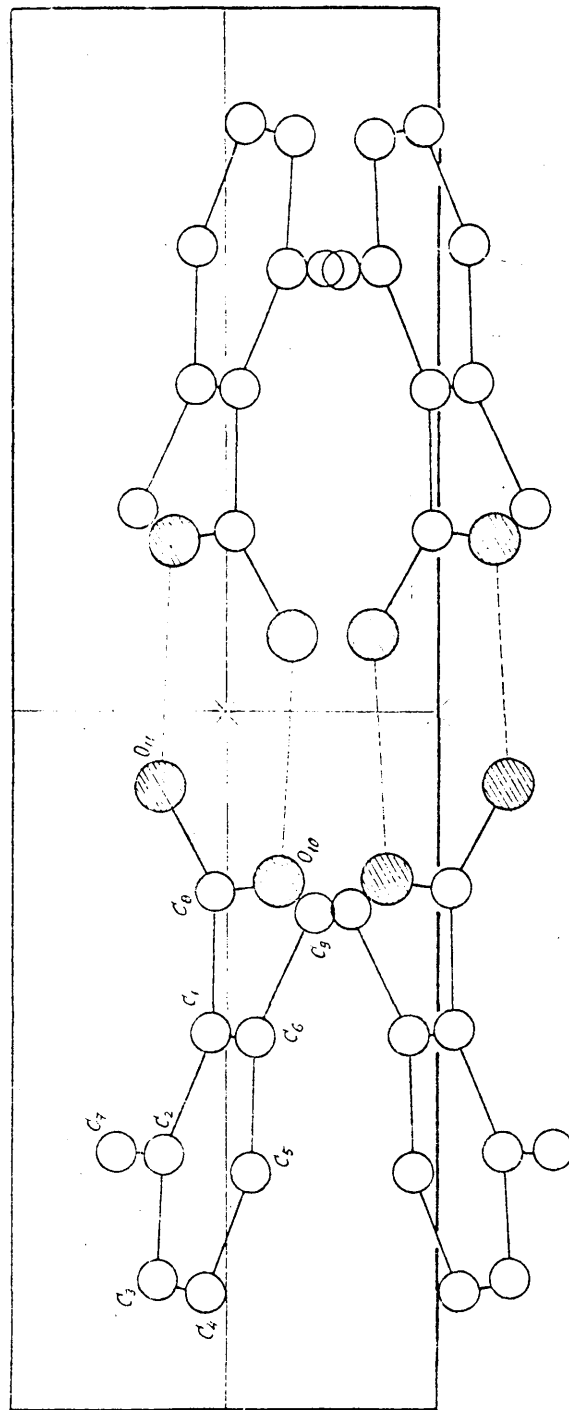


Fig. 20. Projection (hkk)

$\rightarrow c \sin \beta$

$\downarrow b$



- Fig. 26. - Proj. (0k1).

Las moléculas del ácido 2 - 6 dimetilbenzoico se ordenan en el espacio formando cadenas orientadas según la dirección [221]; dentro de cada cadena los dímeros están unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals (a través de los carbonos $C_4 - C_4$, marcando este par de átomos un escalón de $\frac{1}{2}$ en la dirección de b). Estas cadenas se relacionan entre sí por fuerzas de Van der Waals mostrando un empaquetamiento más compacto en la dirección del eje b.

Tabla VI - Factores de estructura observados y calculados

H	K	L	FOBS	FCAL
18			4.8	5.2
16			5.9	6.6-
14			14.9	15.0-
12			7.0	7.4
10			8.1	6.0
8			27.4	22.0-
6			31.9	35.7-
4			23.8	25.8
18	1		4.1	5.7-
16	1		9.1	8.4-
12	1		6.0	4.6
10	1		8.1	5.9-
8	1		11.4	9.4-
6	1		2.3	1.4
- 4	1		24.2	17.0
- 6	1		24.5	24.3-
- 8	1		41.4	54.5
-10	1		23.7	22.2
-12	1		9.6	7.6
-14	1		7.9	5.4-
-16	1		14.6	14.6
18	2		5.3	7.2-
16	2		11.8	12.1-
14	2		6.6	5.6-
6	2		14.6	13.1-
4	2		3.8	3.7-
2	2		4.2	2.6
- 2	2		10.0	9.9
- 4	2		36.1	45.8-
- 6	2		15.1	9.3
- 8	2		30.7	22.6
-10	2		20.0	15.7
-12	2		24.3	23.2
-14	2		19.4	17.8
-16	2		7.5	8.0
18	3		4.0	2.9
16	3		13.9	13.8-
14	3		5.2	3.0
12	3		28.5	25.7-
10	3		16.8	17.4-
8	3		29.6	29.6-
6	3		24.7	19.5-
4	3		7.7	6.3
2	3		29.9	33.6
- 2	3		21.1	23.4-
- 4	3		26.7	33.2-
- 6	3		16.2	11.2-
- 8	3		3.9	2.5-
-10	3		14.0	13.1
-18	3		8.4	8.3
14	4		8.4	5.6-

12	4	7.4	7.1-
10	4	28.7	25.1
8	4	23.3	20.8-
4	4	34.7	33.1-
2	4	27.2	30.0-
	4	35.5	46.3-
- 2	4	4.6	8.8-
- 4	4	40.7	53.8-
- 8	4	7.7	5.5
-12	4	6.5	2.9
-14	4	8.2	5.0-
18	5	7.4	9.9-
14	5	7.5	6.4
12	5	39.8	46.6
10	5	11.1	8.2
8	5	11.1	7.1-
6	5	16.6	13.0-
4	5	36.8	36.4-
2	5	10.5	5.4
	5	31.8	26.4-
- 2	5	52.2	72.7-
- 4	5	40.1	57.7-
- 6	5	18.5	14.9
-10	5	31.1	35.0
-12	5	12.7	7.8-
-14	5	17.5	14.5-
-16	5	7.7	7.4-
-18	5	8.0	5.9-
16	6	10.0	10.0
14	6	14.8	17.5
12	6	5.8	3.1
10	6	24.1	25.9-
6	6	21.7	17.4-
4	6	39.7	48.3
2	6	29.0	21.7
	6	17.0	10.0-
- 2	6	33.1	27.8-
- 4	6	29.4	29.5
- 6	6	2.9	2.7
- 8	6	18.4	15.7
-10	6	23.9	23.2-
-12	6	37.3	48.4-
-14	6	8.6	6.7-
-16	6	8.6	6.5-
-18	6	10.3	9.6
16	7	7.7	10.3
14	7	6.3	4.6
6	7	10.7	9.6
4	7	32.6	26.8
	7	24.7	18.5
- 2	7	24.3	18.7
- 4	7	22.3	20.1
- 6	7	7.9	4.6
-10	7	35.0	40.2-

-14	7	10.3	7.4-
16	8	7.9	7.5
14	8	6.9	7.3
12	8	6.4	7.2
8	8	9.5	10.7
6	8	10.4	9.1
4	8	25.1	20.1
2	8	11.4	7.4
- 2	8	7.7	7.3-
- 4	8	7.3	6.2
- 6	8	21.1	15.9
- 8	8	9.1	8.4
-10	8	13.9	11.6
-12	8	10.0	7.0
-14	8	5.3	4.7-
-16	8	10.2	8.2
14	9	9.7	8.3-
12	9	13.7	14.5-
8	9	9.8	9.1-
6	9	16.0	12.1
4	9	24.3	19.9
2	9	9.2	5.3
	9	26.8	23.7
- 2	9	11.6	8.2
- 4	9	21.8	15.6
- 6	9	14.9	8.7
-14	9	9.8	7.4
-16	9	6.2	5.7
12	10	7.8	8.3-
10	10	15.8	14.2-
8	10	18.0	18.0-
6	10	17.9	14.4
2	10	30.7	32.0
	10	5.1	3.7-
- 2	10	11.9	9.0-
- 4	10	11.5	6.3
-10	10	5.5	3.0
-14	10	5.5	2.0
-16	10	12.6	10.7
12	11	8.1	9.1-
8	11	13.1	11.7
6	11	13.1	11.0
4	11	5.5	3.0
2	11	21.8	18.6-
	11	43.0	59.4-
- 2	11	2.8	2.1-
- 6	11	19.8	18.5
- 8	11	10.9	9.9
-14	11	19.6	18.5
12	12	3.3	3.9-
10	12	4.2	3.5
8	12	5.8	4.5
4	12	12.6	10.9-
2	12	31.9	34.2-

- 6	12	7.4	5.9
- 8	12	20.0	19.3-
-12	12	10.6	8.0
-14	12	7.4	6.5
4	13	9.1	6.5-
- 2	13	5.1	2.6-
- 4	13	9.3	8.1
- 6	13	14.3	11.8-
- 8	13	9.2	3.8-
-10	13	5.3	4.2-
-12	13	9.3	7.9-
8	14	12.1	10.8
4	14	8.5	7.2-
2	14	15.8	16.3-
	14	7.5	5.4-
-10	14	7.7	5.6-
6	15	5.3	5.0-
	15	7.1	7.3
- 4	15	12.6	11.7
- 6	15	6.7	5.3-
- 8	15	2.9	2.3-
4	16	9.4	8.6
	16	8.7	7.5
- 4	16	11.8	8.0
- 2	16	18.5	21.0
- 6	16	5.1	4.7-
18	1	3.1	4.3
16	1	5.2	7.9-
15	1	8.9	10.0
14	1	8.8	10.1-
12	1	12.8	15.6-
11	1	11.0	11.4-
10	1	7.8	6.5
8	1	4.3	4.7
7	1	22.9	24.5
6	1	11.9	10.0
5	1	7.9	10.0-
4	1	28.2	39.6-
3	1	17.7	15.5
18	1	4.0	4.6
17	1	5.8	9.1
16	1	4.8	6.7-
15	1	5.4	5.4
14	1	3.7	5.6-
12	1	11.8	15.3-
11	1	5.1	3.4
10	1	13.2	13.0-
9	1	13.8	11.6
8	1	20.3	20.3-
7	1	6.7	5.4-
6	1	16.8	13.2-
5	1	5.9	6.7-
4	1	33.9	39.9-
3	1	34.0	45.4-

2	1	1	31.0	37.2
	1	1	11.2	10.0
- 1	1	1	37.4	46.4
- 2	1	1	38.3	50.1
- 3	1	1	12.5	10.4-
- 4	1	1	13.5	12.2-
- 5	1	1	24.9	24.4
- 6	1	1	19.1	15.9-
- 7	1	1	2.2	3.4-
- 8	1	1	21.2	20.0-
- 9	1	1	21.8	23.4-
-10	1	1	3.9	1.4-
-11	1	1	2.8	3.7-
-15	1	1	9.1	9.4-
15	1	2	5.6	7.2
12	1	2	4.6	5.6-
11	1	2	5.7	6.3
10	1	2	14.4	15.8
9	1	2	7.8	6.1
8	1	2	8.7	8.3
7	1	2	8.7	6.2
6	1	2	9.7	8.7-
5	1	2	9.5	6.3
4	1	2	32.2	33.9-
3	1	2	16.7	17.2-
2	1	2	40.7	50.0-
1	1	2	25.1	26.8
	1	2	38.9	52.1-
- 1	1	2	8.8	6.1-
- 2	1	2	9.3	5.6
- 3	1	2	4.7	6.1
- 4	1	2	24.0	24.2-
- 5	1	2	8.4	7.2
- 7	1	2	30.8	23.4-
- 8	1	2	11.2	10.7-
- 9	1	2	3.5	2.6-
-10	1	2	6.5	7.4
-11	1	2	10.3	9.0-
-13	1	2	7.8	9.7-
-14	1	2	7.8	9.7
-15	1	2	10.0	11.0-
18	1	3	2.3	3.0-
17	1	3	3.0	3.9
16	1	3	2.0	.5-
15	1	3	3.9	3.8
14	1	3	4.1	2.2-
13	1	3	3.2	2.1
11	1	3	11.1	18.1
10	1	3	11.3	18.0
7	1	3	13.7	12.1
6	1	3	5.6	3.4-
5	1	3	5.4	3.9
4	1	3	23.0	29.3-
3	1	3	8.4	4.6

2	1	3	13.6	13.6-
1	1	3	8.3	6.4
	1	3	13.6	12.1
- 1	1	3	20.6	17.9
- 2	1	3	2.3	1.7-
- 3	1	3	20.7	18.9
- 4	1	3	30.1	35.1-
- 6	1	3	24.6	23.7-
- 8	1	3	24.6	24.5-
- 9	1	3	13.5	9.9-
-10	1	3	6.4	6.3
-11	1	3	8.9	6.9-
-12	1	3	8.4	7.8
-13	1	3	7.5	5.6-
17	1	4	7.7	8.4
16	1	4	6.5	7.8
14	1	4	9.7	7.7-
13	1	4	12.3	16.0
11	1	4	14.1	13.8-
10	1	4	9.4	12.4-
9	1	4	10.1	11.2-
7	1	4	4.7	6.5
6	1	4	6.0	4.2-
4	1	4	6.7	6.8
3	1	4	28.7	25.5
2	1	4	28.1	27.4
1	1	4	24.6	22.6
	1	4	30.6	27.6
- 1	1	4	20.0	16.2
- 2	1	4	18.2	13.8
- 3	1	4	24.0	23.2
- 5	1	4	29.7	33.2
- 6	1	4	21.5	17.5-
- 7	1	4	5.7	3.6-
- 8	1	4	21.2	17.7-
-10	1	4	5.5	6.4-
-11	1	4	8.8	5.4-
-12	1	4	15.1	15.8-
-13	1	4	8.8	5.7-
-14	1	4	9.1	9.5-
-15	1	4	4.8	4.8
13	1	5	15.7	18.0-
12	1	5	13.4	16.7
11	1	5	21.0	25.2-
10	1	5	10.3	14.8
9	1	5	9.7	13.3
8	1	5	20.5	25.6
6	1	5	16.8	13.1-
5	1	5	29.2	29.9
3	1	5	13.7	10.9
2	1	5	19.1	12.7-
1	1	5	8.9	4.5-
	1	5	34.7	32.4
- 1	1	5	23.8	16.7

- 2	1	5	7.1	3.4
- 3	1	5	40.5	45.3
- 4	1	5	6.9	4.6
- 5	1	5	6.7	5.4-
- 6	1	5	23.1	21.2-
- 7	1	5	6.4	3.3-
- 8	1	5	4.8	4.6
- 9	1	5	11.8	9.9-
-10	1	5	7.8	4.6
-11	1	5	12.5	11.6-
-12	1	5	8.8	7.8
-13	1	5	18.4	20.7
-14	1	5	5.1	2.9
-15	1	5	9.3	7.9
-16	1	5	8.9	7.6-
-17	1	5	5.4	6.1
14	1	6	8.6	9.1
13	1	6	16.3	17.7-
12	1	6	11.2	12.8
11	1	6	9.4	9.3
10	1	6	14.3	12.9
9	1	6	6.3	3.7
8	1	6	8.4	5.6
7	1	6	15.6	10.1
6	1	6	14.0	8.6-
5	1	6	4.2	2.9
4	1	6	14.0	10.2
3	1	6	31.7	24.5-
2	1	6	16.3	14.7
1	1	6	6.4	8.5
	1	6	26.2	20.2
- 1	1	6	28.1	21.6
- 2	1	6	19.3	15.7-
- 3	1	6	9.2	7.3-
- 4	1	6	10.5	8.0-
- 5	1	6	21.2	18.7-
- 6	1	6	9.5	9.8-
- 8	1	6	25.8	28.8
- 9	1	6	14.8	12.9-
-10	1	6	15.1	14.3
-11	1	6	27.6	34.8
-12	1	6	15.2	15.2
-13	1	6	14.5	14.8
-14	1	6	8.8	8.3-
-15	1	6	3.8	3.6
15	1	7	7.0	7.4-
12	1	7	11.1	10.7-
8	1	7	13.3	13.2-
5	1	7	22.2	20.8-
4	1	7	16.1	10.6
3	1	7	8.2	5.5-
2	1	7	25.9	23.2
1	1	7	7.4	5.1-
	1	7	28.5	23.1

- 1	1	7	19.1	11.2-
- 2	1	7	29.0	21.3
- 3	1	7	22.1	16.2-
- 4	1	7	7.3	4.2
- 6	1	7	14.5	8.7
- 7	1	7	8.2	6.0-
- 8	1	7	6.7	5.1
- 9	1	7	23.8	24.5
-11	1	7	16.3	13.0
-13	1	7	8.6	7.5-
-14	1	7	9.3	7.5-
-15	1	7	5.7	4.1
-16	1	7	7.1	6.1
-17	1	7	7.5	7.7-
8	1	8	16.1	15.3-
5	1	8	5.6	3.5-
4	1	8	12.9	10.6-
3	1	8	18.5	14.5-
2	1	8	16.1	11.6
1	1	8	9.9	7.4-
	1	8	15.3	10.4
- 1	1	8	16.3	11.2-
- 2	1	8	3.8	4.1-
- 4	1	8	12.0	7.9-
- 5	1	8	10.5	7.5-
- 6	1	8	8.9	6.2
- 8	1	8	5.6	4.1
- 9	1	8	6.3	2.9
-10	1	8	16.6	17.2
-11	1	8	9.4	9.8-
-13	1	8	8.5	6.5
-15	1	8	6.3	4.7-
15	1	9	5.9	5.3
14	1	9	4.8	6.2
8	1	9	9.4	7.6-
7	1	9	10.9	9.5
6	1	9	2.2	.7
5	1	9	12.9	11.5-
4	1	9	10.7	8.3-
1	1	9	16.3	12.0-
	1	9	28.9	26.3-
- 1	1	9	19.1	15.6-
- 2	1	9	21.4	16.6-
- 4	1	9	10.8	10.6-
- 5	1	9	11.0	8.6-
- 6	1	9	7.4	6.2
- 8	1	9	14.8	15.4
-10	1	9	11.4	12.4
14	1	10	3.7	5.6-
11	1	10	5.1	5.2
10	1	10	7.8	7.5-
9	1	10	12.5	12.6
8	1	10	9.5	9.7-
6	1	10	9.0	8.8-

5	1	10	9.0	8.1-
3	1	10	13.1	9.9-
2	1	10	11.8	8.6
1	1	10	22.6	20.3-
-1	1	10	24.4	20.9
-2	1	10	7.1	7.0
-3	1	10	5.2	4.4
-4	1	10	14.9	13.1-
-8	1	10	6.7	8.5-
-10	1	10	6.5	6.8-
-15	1	10	7.0	7.0-
11	1	11	9.1	9.2
10	1	11	8.7	9.7-
8	1	11	5.4	5.9-
7	1	11	9.9	9.6-
6	1	11	8.7	7.7-
4	1	11	14.9	13.5
3	1	11	10.9	8.4-
1	1	11	32.2	32.7
-1	1	11	21.9	18.3
-2	1	11	18.5	16.9-
-4	1	11	11.4	9.2-
-7	1	11	11.5	12.9-
-12	1	11	11.1	10.5-
-13	1	11	10.0	7.2-
-14	1	11	6.6	5.5-
12	1	12	5.7	7.1
9	1	12	4.7	4.1-
8	1	12	7.3	8.6
6	1	12	6.2	6.7
4	1	12	7.3	6.4
3	1	12	20.6	22.4
2	1	12	17.2	15.8-
1	1	12	20.2	17.6
	1	12	13.4	11.8-
-1	1	12	9.0	7.8-
-2	1	12	18.1	18.1-
-5	1	12	10.1	11.4-
-8	1	12	5.0	6.5
-9	1	12	6.7	6.2
-10	1	12	5.1	5.2-
-13	1	12	9.1	6.8-
10	1	13	5.7	5.0-
4	1	13	5.5	6.0
3	1	13	8.0	6.5
2	1	13	8.1	8.5
	1	13	5.6	6.7
-1	1	13	7.4	6.7
-7	1	13	7.6	7.3
-4	1	14	7.0	7.6
-9	1	14	4.6	5.3
-10	1	14	5.7	6.8-
6	1	15	5.2	5.5
5	1	15	2.5	3.1

2	1	15	7.2	5.9-
- 3	1	15	8.5	6.8-
- 4	1	15	1.3	2.1
- 5	1	15	9.1	8.8-
- 6	1	15	7.6	6.5
- 1	1	16	7.9	8.3-
- 3	1	16	12.0	12.8-
18	2		4.0	5.5
17	2		4.7	4.5-
13	2		9.6	11.1
11	2		5.9	5.5
10	2		9.9	10.3
8	2		13.3	10.0-
7	2		7.4	5.4
6	2		12.0	13.5
5	2		18.6	15.3
4	2		13.4	10.5-
3	2		44.8	55.5
2	2		15.7	12.3-
1	2		7.2	5.7
	2		12.5	9.9
16	2	1	4.7	4.3-
15	2	1	7.3	8.8
14	2	1	4.0	3.6-
13	2	1	5.5	5.1
12	2	1	7.4	4.9-
11	2	1	11.6	10.7
10	2	1	14.1	10.0-
9	2	1	11.7	11.9
8	2	1	8.9	4.9-
7	2	1	4.0	4.6
6	2	1	8.2	10.8
5	2	1	30.3	30.5
2	2	1	33.1	45.8
1	2	1	8.2	8.3-
	2	1	5.4	6.4-
- 1	2	1	8.0	4.9-
- 2	2	1	3.0	1.7-
- 3	2	1	10.4	6.3-
- 4	2	1	4.2	3.8-
- 5	2	1	26.7	24.9
- 6	2	1	17.1	14.9-
- 7	2	1	13.2	12.0
- 8	2	1	7.8	7.8-
- 9	2	1	8.3	6.1
-11	2	1	12.6	11.2-
-12	2	1	12.8	10.7-
-14	2	1	4.1	6.3
-16	2	1	6.9	8.0
16	2	2	8.0	8.2
14	2	2	6.8	5.5-
13	2	2	7.8	8.0
12	2	2	8.1	4.4-
11	2	2	7.4	6.3

10	2	2	19.4	19.7-
9	2	2	16.9	15.2-
8	2	2	4.4	1.2
6	2	2	4.5	4.5
5	2	2	5.6	7.3
4	2	2	27.0	27.2
3	2	2	9.9	10.1
2	2	2	4.5	2.5-
1	2	2	35.2	42.3
	2	2	15.9	11.8-
- 3	2	2	19.5	18.4
- 5	2	2	21.2	19.4
- 6	2	2	18.6	15.2
- 7	2	2	14.0	13.0
- 9	2	2	8.4	6.5
-10	2	2	8.9	11.0-
-12	2	2	8.7	7.1-
-13	2	2	7.3	5.7-
-14	2	2	6.8	5.5
15	2	3	8.2	7.3-
11	2	3	16.9	17.9-
8	2	3	25.7	29.4
7	2	3	12.6	11.2
6	2	3	7.0	6.0
5	2	3	15.9	15.6
3	2	3	33.5	36.6
2	2	3	34.0	38.5-
1	2	3	4.7	3.0-
	2	3	16.5	14.2-
- 1	2	3	13.0	9.6-
- 2	2	3	16.4	14.9-
- 3	2	3	13.9	11.5
- 4	2	3	19.6	19.8
- 5	2	3	8.6	9.2
- 7	2	3	14.6	14.8
- 9	2	3	9.6	8.3
-10	2	3	7.3	4.0
-11	2	3	6.2	3.9-
-12	2	3	12.3	11.3
-14	2	3	11.8	11.0
-15	2	3	11.9	12.8
11	2	4	3.2	2.5-
10	2	4	20.5	17.0
9	2	4	5.6	4.1
8	2	4	14.5	10.0
7	2	4	18.3	17.7-
6	2	4	7.3	3.2
5	2	4	8.3	5.8
3	2	4	15.4	15.8-
2	2	4	19.2	18.1-
1	2	4	13.0	8.9-
	2	4	7.2	6.3
- 1	2	4	5.9	4.1-
- 3	2	4	6.0	3.7

- 4	2	4	7.9	6.2-
- 5	2	4	7.2	6.8
- 6	2	4	15.0	17.5-
- 7	2	4	19.9	19.8
- 8	2	4	11.3	7.7
- 9	2	4	5.8	4.6
-12	2	4	17.6	17.4
-13	2	4	13.1	13.3
-14	2	4	2.3	1.5-
15	2	5	11.2	11.5
13	2	5	5.7	4.2-
12	2	5	11.5	7.9
11	2	5	11.1	11.4-
9	2	5	23.4	26.8-
7	2	5	17.4	15.8-
4	2	5	17.5	17.3-
3	2	5	6.3	7.1-
2	2	5	4.6	1.7
1	2	5	9.3	9.5-
	2	5	14.9	14.4
- 1	2	5	19.6	23.0-
- 3	2	5	4.2	3.1
- 4	2	5	11.9	11.1
- 5	2	5	15.1	15.0
- 6	2	5	12.5	11.2
- 7	2	5	19.5	19.5
- 9	2	5	7.3	3.6-
-12	2	5	7.6	5.7-
-13	2	5	11.4	11.5-
-14	2	5	13.6	15.1-
14	2	6	13.8	16.2
13	2	6	11.4	13.7-
12	2	6	6.9	3.5
11	2	6	8.6	8.1-
10	2	6	9.5	6.7
9	2	6	7.8	8.6-
7	2	6	14.0	12.1
6	2	6	12.6	11.4-
5	2	6	6.6	3.4
4	2	6	13.0	11.8-
3	2	6	8.7	7.4-
1	2	6	21.7	27.4-
	2	6	15.3	16.1-
- 1	2	6	4.5	4.4-
- 2	2	6	6.8	4.7
- 3	2	6	4.9	4.8-
- 4	2	6	14.7	13.6
- 5	2	6	7.9	5.2
- 7	2	6	19.4	18.1-
- 8	2	6	10.6	10.5
- 9	2	6	19.9	22.0-
-11	2	6	10.8	10.5-
-12	2	6	10.0	8.7-
-14	2	6	6.2	5.0

-15	2	6	13.9	14.6
13	2	7	6.7	6.0
12	2	7	7.9	7.3-
10	2	7	5.5	4.3
9	2	7	4.5	2.8
8	2	7	8.8	6.8-
7	2	7	11.0	9.4
6	2	7	10.3	11.5
5	2	7	5.5	5.3-
4	2	7	5.0	4.8-
3	2	7	9.1	8.2-
1	2	7	9.8	8.9-
	2	7	6.4	4.9-
- 1	2	7	16.3	15.9-
- 2	2	7	15.7	14.8
- 3	2	7	12.2	11.2-
- 5	2	7	7.6	6.3-
- 6	2	7	5.2	4.2
- 7	2	7	19.6	21.5-
- 8	2	7	9.9	7.9-
-10	2	7	14.9	11.6-
-11	2	7	5.8	2.9-
-12	2	7	5.9	5.8
-13	2	7	7.6	6.5
12	2	8	8.6	6.5-
10	2	8	8.3	5.3-
7	2	8	5.9	4.9
6	2	8	7.0	5.8-
4	2	8	8.0	8.5-
2	2	8	11.4	10.7
1	2	8	16.1	17.6-
	2	8	16.3	15.0
- 1	2	8	5.0	2.8-
- 2	2	8	20.5	25.6
- 3	2	8	14.7	14.8
- 6	2	8	9.2	6.8-
- 8	2	8	21.5	23.9-
- 9	2	8	8.3	6.6-
-11	2	8	11.4	13.5-
9	2	9	5.9	7.3
8	2	9	7.2	4.1-
7	2	9	8.7	7.5
6	2	9	13.1	11.8-
5	2	9	10.6	9.6
	2	9	16.3	16.5
- 1	2	9	18.6	21.8
- 2	2	9	3.6	2.1-
- 4	2	9	12.1	12.5-
- 6	2	9	9.4	6.5-
- 7	2	9	8.8	9.9-
- 9	2	9	14.0	16.3-
-10	2	9	9.1	9.3
10	2	10	5.2	3.7-
9	2	10	8.3	9.5

7	2	10	10.0	10.2
6	2	10	5.8	5.9
5	2	10	14.0	16.9
4	2	10	6.2	4.9
2	2	10	9.3	8.3
1	2	10	5.6	5.2
- 1	2	10	7.9	7.0-
- 2	2	10	19.1	22.9-
- 4	2	10	6.2	3.0-
- 5	2	10	10.1	7.5
- 6	2	10	8.8	8.5-
- 8	2	10	6.8	5.4
- 9	2	10	8.0	7.9
-10	2	10	5.6	5.1
-11	2	10	4.7	3.0
-12	2	10	4.5	3.9
8	2	11	4.6	4.4
7	2	11	5.5	3.4
5	2	11	8.4	6.6-
4	2	11	11.7	12.8
3	2	11	14.4	17.1-
	2	11	8.3	4.6-
- 1	2	11	7.3	8.7
- 3	2	11	20.3	26.5
- 5	2	11	6.1	6.1
- 6	2	11	6.0	5.7-
- 7	2	11	5.9	6.9
- 8	2	11	5.4	5.0
-11	2	11	5.9	5.6
5	2	12	9.8	11.1-
3	2	12	6.5	5.8
2	2	12	11.2	13.9-
1	2	12	8.0	9.5
- 1	2	12	10.3	11.7
- 2	2	12	5.6	4.3-
- 3	2	12	5.2	4.3
- 5	2	12	5.8	5.7-
- 6	2	12	8.0	7.3
4	2	13	8.9	12.4-
1	2	13	7.7	8.5-
	2	13	5.5	4.3-
- 3	2	13	5.4	5.7-
- 5	2	13	4.9	4.4-
2	2	14	7.6	10.5
- 3	2	14	4.4	3.5-
- 4	2	14	5.2	7.9-
13	3		5.6	4.2
10	3		4.5	2.0-
9	3		8.2	7.0
8	3		9.8	8.8-
5	3		4.8	4.4-
4	3		20.9	19.6-
3	3		11.3	12.1
2	3		11.0	12.3-

1	3		8.0	10.4
15	3	1	5.3	6.2-
12	3	1	5.8	5.6
10	3	1	10.7	11.4-
9	3	1	13.3	10.9
8	3	1	9.4	7.2
7	3	1	5.6	3.1
6	3	1	11.3	10.6-
5	3	1	15.1	13.6
4	3	1	11.0	10.4-
3	3	1	6.7	5.3-
2	3	1	6.0	4.0
1	3	1	3.7	1.6
	3	1	6.5	6.8-
- 2	3	1	5.4	3.5-
- 3	3	1	5.2	3.3-
- 4	3	1	8.4	8.6-
- 6	3	1	8.3	8.1-
- 7	3	1	8.0	8.1
- 9	3	1	5.5	2.9
-10	3	1	8.5	7.4
-11	3	1	9.1	9.6
-12	3	1	5.4	5.0
-13	3	1	4.6	3.9
15	3	2	4.7	4.8-
13	3	2	7.2	5.7
12	3	2	9.1	9.7-
11	3	2	9.3	7.1
9	3	2	8.4	6.9
8	3	2	6.9	3.4
7	3	2	13.2	15.7-
6	3	2	13.0	14.4-
5	3	2	22.0	25.9-
4	3	2	21.5	22.0
3	3	2	21.0	22.8-
2	3	2	9.5	9.9-
1	3	2	10.3	12.3
	3	2	2.9	.1-
- 1	3	2	8.7	6.7
- 2	3	2	4.9	7.9-
- 3	3	2	15.3	15.0
- 4	3	2	13.1	13.1-
- 6	3	2	9.1	12.7-
- 7	3	2	6.3	4.5
- 9	3	2	9.1	11.5
-10	3	2	6.5	8.6-
-11	3	2	9.1	12.1
-15	3	2	5.5	3.2-
15	3	3	4.2	4.2
14	3	3	4.9	5.4
13	3	3	5.7	4.4
10	3	3	6.9	3.8
9	3	3	18.0	18.9-
8	3	3	14.6	17.8-

7	3	3	24.2	29.1-
6	3	3	8.4	3.7
5	3	3	14.2	11.9-
4	3	3	7.5	9.6-
3	3	3	13.9	9.6
2	3	3	13.1	13.8-
1	3	3	18.7	16.5
	3	3	11.3	8.5
- 2	3	3	11.7	10.7-
- 3	3	3	8.9	9.3-
- 4	3	3	6.2	5.4
- 5	3	3	12.2	11.8-
- 6	3	3	8.3	4.3
- 7	3	3	12.6	14.4
-10	3	3	8.9	11.0-
-13	3	3	11.7	12.4-
-14	3	3	12.0	14.0-
-15	3	3	6.9	7.0-
14	3	4	3.8	.8
11	3	4	5.6	5.7-
8	3	4	10.6	8.8
6	3	4	15.5	13.5
5	3	4	4.1	4.1
4	3	4	9.2	6.9-
3	3	4	12.6	9.8
2	3	4	10.1	8.7
	3	4	13.8	15.1-
- 1	3	4	12.0	14.0-
- 2	3	4	4.2	2.2-
- 3	3	4	13.8	15.3-
- 6	3	4	5.8	4.9-
- 7	3	4	10.5	7.9-
- 8	3	4	10.0	7.7-
- 9	3	4	11.4	9.2-
-11	3	4	10.6	9.0-
-12	3	4	6.5	4.4-
-13	3	4	7.5	5.3-
-15	3	4	8.4	10.6
14	3	5	4.6	4.2-
10	3	5	6.8	8.4
9	3	5	6.2	3.2-
8	3	5	15.2	13.8
7	3	5	6.2	5.2-
6	3	5	9.3	9.6
5	3	5	5.9	5.0-
4	3	5	7.8	7.7
3	3	5	8.3	7.5
2	3	5	5.3	5.1
1	3	5	8.6	8.1-
	3	5	4.9	4.8
- 2	3	5	7.5	6.6
- 3	3	5	8.9	9.3-
- 4	3	5	9.6	9.4-
- 5	3	5	9.5	9.0-

- 6	3	5	11.9	9.5-
- 7	3	5	7.0	5.9-
- 8	3	5	6.2	6.7-
-11	3	5	5.3	4.1-
-13	3	5	5.8	6.0
-14	3	5	9.9	9.6
13	3	6	5.0	3.7-
10	3	6	5.8	4.7
9	3	6	8.6	7.6-
6	3	6	6.3	4.6-
5	3	6	6.1	6.0
4	3	6	5.7	4.5-
3	3	6	5.8	5.8
2	3	6	9.2	11.6
- 2	3	6	8.1	8.3
- 3	3	6	9.9	11.1-
- 4	3	6	5.2	5.4
- 5	3	6	5.3	3.4
- 6	3	6	6.1	6.2
- 8	3	6	12.1	10.7
-14	3	6	8.0	7.5-
11	3	7	4.6	4.2
9	3	7	10.0	10.5
8	3	7	3.2	2.0-
7	3	7	7.9	7.5
6	3	7	2.6	2.3-
5	3	7	7.2	6.9
3	3	7	10.9	14.4
2	3	7	7.1	4.5-
1	3	7	8.6	8.6
	3	7	5.3	4.3-
- 1	3	7	5.7	3.8-
- 2	3	7	9.0	9.5
- 3	3	7	9.9	9.2-
- 4	3	7	6.1	2.6-
- 5	3	7	9.2	8.0-
- 6	3	7	15.7	17.5
- 7	3	7	8.9	7.9-
- 8	3	7	6.2	6.7
- 9	3	7	6.6	5.0
5	3	8	12.8	16.5
3	3	8	5.9	6.9
2	3	8	6.2	4.5-
1	3	8	4.8	2.2-
	3	8	11.2	11.9
- 1	3	8	14.1	15.5-
- 2	3	8	10.1	11.9-
- 3	3	8	9.2	8.7-
- 5	3	8	8.4	7.2
- 7	3	8	16.7	21.9
- 8	3	8	7.4	9.6-
- 9	3	8	9.9	10.6
-10	3	8	6.0	6.7
7	3	9	5.0	3.8

6	3	9	8.3	8.8-
4	3	9	9.1	8.3-
3	3	9	8.8	8.8-
1	3	9	7.7	7.2-
- 1	3	9	6.2	7.2-
- 3	3	9	17.6	21.4
- 4	3	9	11.7	15.0
- 5	3	9	17.9	21.7
- 7	3	9	9.2	12.6
- 8	3	9	7.7	9.3
- 9	3	9	5.2	4.6-
6	3	10	8.3	10.1-
4	3	10	6.8	8.5-
- 1	3	10	6.1	7.2
- 2	3	10	6.0	6.4
- 3	3	10	7.7	7.5
- 4	3	10	7.3	8.1-
4	3	11	8.3	8.5
3	3	11	4.8	7.4-
- 2	3	11	7.7	11.5-
- 4	3	11	7.9	11.4-
- 8	3	11	4.3	6.2-
5	3	12	9.1	12.6-
- 3	3	12	5.0	6.3

VI.- CONCLUSIONES

1. El ácido 2,6 dimetilbensoico cristaliza en el sistema monoclinico. Los parámetros del paralelepípedo elemental son: $a = 15,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $b = 4,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 13,16 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$; $\beta = 94^\circ 8'$, el número de moléculas por celdilla unidad es 4 y la densidad reent genográfica $1,227 \text{ g/cm}^3$.
2. Del estudio de las reflexiones observadas en los diagramas de Weisenberg correspondientes al ecuador, primero y segundo paralelo del eje b se deduce que el grupo espacial es el $P2_1/a$.
3. Del estudio de las funciones de Patterson bidimensional ($h0l$) y del Patterson tridimensional se dedujo la posición aproximada de todos los átomos en la celdilla unidad.
4. Mediante síntesis de Fourier tridimensional se comprobó la estructura propuesta en (3).

5. Las posiciones de todos los átomos han sido refinadas mediante dos ciclos de síntesis tridimensional diferencial de Fourier con factor de temperatura isotrópico independiente para cada átomo y posteriormente mediante dos ciclos de síntesis tridimensional diferencial de Fourier, con factor de temperatura anisotrópico también diferente para cada átomo, obteniendo un factor de acuerdo de 0,16 para un total de 940 reflexiones observadas.
6. Se han determinado las desviaciones standard de todas las coordenadas de los átomos obteniendo un valor medio de error de 0,0008. Se han determinado todas las distancias inter e intramoleculares en las moléculas del ácido 2,6 dimetilbenzoico existentes en la celda unidad.
7. La estructura del ácido 2,6 dimetilbenzoico está formada por dímeros de dicho ácido unidos por puente de hidrógeno a través de centros de simetría, dando una estructura compacta compuesta de cadenas orientadas en la dirección [221]. En la molécula se ha encontrado que el anillo bencénico se encuentra en un plano que forma un ángulo de $53^{\circ} 20'$ con el plano del grupo

carboxilo de la molécula. No se ha encontrado ninguna distancia anormal en las uniones de Van der Waals entre las moléculas en la celdilla. La distorsión encontrada entre el plano del anillo y plano del ácido es debida a la influencia de los grupos metilos existentes en la molécula.

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1 - PEREZ OSSORIO, R. - Anales Real Soc, Esp. Fis. y Quim.
56 (B) , 379 (1960)
- 2 - SIM, G.A. , MONTGATH ROBERTSON, J., GOODWIN, T.H. - Acta Cryst. 8, 157 (1955)
- 3 - FERGUSON, G. , SIM, G.A. - Acta Cryst. 14, 1262 (1961)
- 4 - FERGUSON, G., SIM, G.A. - Acta Cryst. 15, 346 (1962)
- 5 - BROWN, G.M., MARCH, R.E. - Acta Cryst. 16 191 (1963)
- 6 - TROTTER, J. - Acta Cryst. 14, 101 (1961)
- 7 - DANIEL, S.F. - Acta Cryst. 14, 159 (1961)
- 8 - HUBNER, M.J. - X-Ray Crystallography, John Wiley and sons
New York (1942)
- 9 - WHIS, COLE, - Journal of Scientific Inst. 25 (1948)
- 10- ELIAS, J.L., GARCIA-BLANCO, S. - Acta Cryst. 16, 434 (1963)
- 11- HUERTA, F. - Los métodos del cristal giratorio. C.S.I.C.
Madrid (1952)
- 12- I B M Reference Manual, 7070 Data Processing System
- 13- GRAVEN, B.M. (adaptado por MARTINEZ CARRERA, S.) - Programas en fortran para IBM 7070 con fichas para escalado de intensidades (sin publicar)

- 14 - DICKENSON, R.E. - Acta Cryst. 12, 610 (1959)
- BOLLET, J.S., SPARKS, R.A. - Acta Cryst. 13, 273 (1960)
- 15 - ENICHO, R. (adaptado por MARTINEZ CARRERA, S.) - Pro -
gramas en autocoder para IBM 7070 con fichas para calcular
factores de estructura (publicado el original en la Uni -
versidad de Pittsburgh 1963)
- 16 -International Tables for X-Ray Crystallography. Vol.1 - The
Int. Union of Cryst. Birmingham (1962)
- 17 - PATTERSON, A.L. - Z. Krist. 90, 517 (1935)
- 18 - VAN der HELM, D. - The Crystal and Molecular Structures
of Rhodanine and the Chelate Iron Complexes. Thesis, Univ.
Amsterdam 1960.
- 19 - LIPSON, H., COCHRAN, W. The Determination of Crystal Struc -
tures . Bell and sons. London (1953)
- 20 - WASSER, J., SCHOMAKER, W. - Rev. of Modern Phys. 25, 671
(1953)
- 21 - DONOHUE, J., TRUEBLOOD, R.N. - Acta Cryst. 5, 414 (1952)
- 22 - CHUCKSHANK, - Acta Cryst. 3, 72 (1950)
- 23 - CHUCKSHANK - Acta Cryst.,2, 747 (1956)
- 24 - International Tables for X-Ray. Crystallography, Vol. III,
The Int. Union of Cryst. Birmingham (1962)
- 25 - PEREZ OSSORIO, R., Mecanismo de las reacciones orgánicas
Alhambra, Madrid (1958)